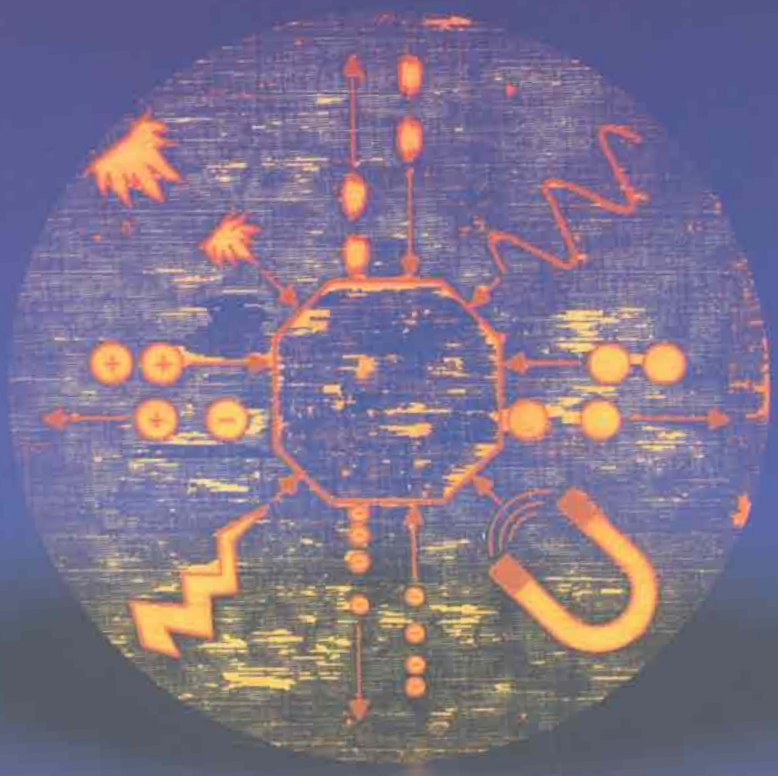


NGUYỄN HỮU PHÚ

HÓA LÝ & HÓA KEO

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

NGUYỄN HỮU PHÚ

HÓA LÝ VÀ HÓA KEO

Giáo trình dùng cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh...
các trường đại học và cao đẳng... thuộc các hệ đào tạo

(In lần thứ hai, có sửa chữa và bổ sung)

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI GIỚI THIỆU

Tôi xin hân hạnh giới thiệu với bạn đọc cuốn giáo trình "Hoá lý và Hoá keo" do tác giả Nguyễn Hữu Phú biên soạn. Sau 40 năm hoạt động giảng dạy và nghiên cứu trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá keo, tác giả đã tích luỹ được nhiều kiến thức và kinh nghiệm để biên soạn cuốn giáo trình này.

Cuốn giáo trình "Hoá lý và Hoá keo" chứa đựng các nội dung cơ bản về Nhiệt động hoá học, Động hoá học - Xúc tác, Điện hoá học và Hoá keo.

Đây là một cuốn giáo trình được viết một cách hợp lý về khối lượng kiến thức khoa học và cũng như về phương pháp diễn đạt. Ngoài ra, trong giáo trình này, tác giả còn cung cấp thêm một số thông tin khoa học mới nhất trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá keo, ví dụ như về các lý thuyết hấp phụ, động học các quá trình kết tinh, về zeolit và các vật liệu tương tự zeolit, về chất hoạt động bề mặt, v.v...

Tôi nghĩ rằng, đây là một trong các cuốn giáo trình tốt về Hoá lý và Hoá keo dành cho các sinh viên cao đẳng, đại học, cao học và nghiên cứu sinh theo chuyên ngành Hoá học hoặc liên quan đến Hoá học, đặc biệt là, đối với các trường khoa học kỹ thuật.

Tôi hy vọng rằng, cuốn "Hoá lý và Hoá keo" này sẽ giúp ích nhiều cho các bạn sinh viên trong học tập và nghiên cứu.

Phó Chủ tịch Hội Hoá học Việt Nam
Chủ tịch Phân hội Giảng dạy Hoá học Việt Nam
GS. TSKH. HOÀNG TRỌNG YÊM

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay, Hoá lý đã trở thành một trong các môn học của chương trình giảng dạy cho sinh viên các trường đại học có chuyên ngành Hoá học hoặc liên quan đến Hoá học.

Để "thành danh" như hôm nay, môn Hoá lý đã phải trải qua một chặng đường lịch sử lâu dài và phức tạp để tự khẳng định mình.

Quả thực, đối tượng và nhiệm vụ nghiên cứu của môn Hoá lý không được thể hiện một cách tự nhiên và rõ ràng, như các môn Hoá vô cơ và Hoá hữu cơ..., và tự bản thân tên gọi của mình, Hoá lý đã bao hàm ý nghĩa là một khoa học chứa đựng các nội dung học thuật của hai ngành khoa tự nhiên quan trọng là Hoá học và Vật lý. Nhiều quan điểm cho rằng: 1) Hoá lý là một khoa học ứng dụng (chỉ thuần ứng dụng !) các phương pháp vật lý khác nhau để giải quyết các "bài toán" hoá học, 2) Hoá lý là một khoa học trung gian nằm ở biên giới của Hoá học và Vật lý, và 3) Hoá lý là khoa học nghiên cứu các dạng chuyển động hoá - lý của vật chất, v.v ..

Mỗi một quan điểm nêu trên đều chứa đựng những yếu tố hợp lý và những cách nhìn chưa toàn diện, chưa bản chất của mình.

Phải chờ thời gian, phải trải qua nhiều suy xét, thảo luận và nhất là phải nhờ vào các thành tựu khoa học vĩ đại như: lý thuyết nguyên tử - phân tử, định luật bảo toàn năng lượng, định luật tuần hoàn của các nguyên tố, lý thuyết cấu tạo các chất hữu cơ, lý thuyết cân bằng trong dung dịch, v.v... môn học Hoá lý mới khẳng định nội dung khoa học của mình. Theo các tài liệu lịch sử, thì người ta cho rằng, môn học (khoa học) Hoá lý được hình thành trong quãng thời gian từ nửa cuối thế kỷ thứ XIX và đầu thế kỷ XX. Đó là chưa kể đến mốc lịch sử được ghi nhận về sự xuất hiện đầu tiên của thuật ngữ "Hoá lý" do một nhà bác học Đức nêu ra trong các công trình của mình năm 1599 (H. Kunrath. Symbolum physico - chymicum. Hanoviae, 1599).

Ngày nay, hầu như mọi người đều chấp nhận một định nghĩa cho môn học Hoá lý như sau:

"Hoá lý là một môn khoa học tổng hợp, liên ngành; nghiên cứu mối quan hệ tương hỗ giữa hai dạng biến đổi hoá học và vật lý của vật chất, nghiên cứu mối liên hệ và sự phụ thuộc giữa các tính chất hoá - lý với thành phần hoá học, với cấu tạo của vật chất, trong đó bao gồm các nghiên cứu về cơ chế, tốc độ của các quá trình hoá học và các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến các quá trình đó".

Dựa vào định nghĩa trên, hầu hết các giáo trình Hoá lý thường bao gồm các nội dung sau:

- ***Cấu tạo chất**: nghiên cứu cấu tạo nguyên tử, phân tử và các trạng thái tập hợp của các chất.*
- ***Nhiệt động hoá học**: nghiên cứu sự ứng dụng của hai nguyên lý nhiệt động học để khảo sát các hiệu ứng nhiệt của phản ứng, xác định khả năng tự diễn biến của các quá trình hoá học, vị trí cân bằng và sự chuyển dịch cân bằng của các phản ứng hoá học, các quá trình chuyển pha, v.v...*
- ***Động hoá học và Xúc tác:** nghiên cứu tốc độ phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, đặc biệt, của nhiệt độ, của chất xúc tác, v.v...*
- ***Điện hoá học**: nghiên cứu các tính chất của dung dịch điện ly và các quá trình điện cực (phản ứng hoá học xảy ra tại bề mặt phân cách pha, rắn - lỏng), v.v...*
- ***Hoá keo**: nghiên cứu về các hệ vi dị thể bằng các quy luật, định luật của Hoá lý.*

Giáo trình này chỉ bao gồm bốn phần: Nhiệt động học, Động hoá học và Xúc tác, Điện hoá học và Hoá keo. Phần cấu tạo chất được trình bày trong một phần riêng.

Trong mỗi một phần, ngoài các kiến thức cơ bản, giáo trình còn giới thiệu thêm một số thông tin khoa học, các tính toán định lượng bổ sung, v.v... để người đọc tham khảo (dưới ký hiệu ❖ (phần tham khảo) ❖). Ngoài ra, giáo trình còn cung cấp các bảng phụ lục để sinh viên có đủ số liệu, dữ kiện cần thiết khi giải các bài tập.

Tác giả

*

* *

LỜI TỰA

(Xuất bản lần thứ nhất)

Tôi viết cuốn giáo trình này sau nhiều năm giảng dạy và nghiên cứu trong lĩnh vực Hoá lý và Tổng hợp vật liệu.

Quãng thời gian làm việc đó giúp tôi hình dung và xác định được mục đích, mức độ và các nội dung cần thiết của một giáo trình "Hoá lý và Hoá keo" dành cho các sinh viên theo học ở các trường đại học có chuyên ngành về Hoá học hoặc các chuyên ngành liên quan đến Hoá học (Luyện kim, Môi trường, Mỏ - Địa chất, Hoá thực phẩm, Vật liệu v.v...). Do đó, trong giáo trình này, tôi cố gắng trình bày các nội dung thiết thực nhất, những kiến thức cơ bản và cập nhật nhất, với cách viết đơn giản dễ hiểu để các sinh viên có thể tự tìm hiểu được các vấn đề mình cần tham khảo và nghiên cứu.

Đó là ý định và là sự mong muốn của tôi. Song điều đó có thực hiện được hay không còn tuỳ thuộc vào khả năng và trình độ của người biên soạn.

Nhân đây, tôi xin chân thành cảm ơn sự đóng góp ý kiến của đồng nghiệp, của các thầy giáo, cô giáo và các anh chị em sinh viên khi sử dụng cuốn giáo trình này.

Một lần nữa, xin chân thành cảm ơn !

Tác giả

PHẦN I

NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

Nhiệt động học là môn học nghiên cứu sự trao đổi và sự biến hoá năng lượng; nghiên cứu khả năng, hướng và mức độ xảy ra của các quá trình.

Nhiệt động hoá học ứng dụng các định luật của nhiệt động học để khảo sát các quá trình hoá lý khác nhau. Cụ thể là:

- Tính toán năng lượng của các quá trình, chủ yếu là hiệu ứng nhiệt.

- Xác định khả năng, hướng và mức độ xảy ra của các phản ứng hoá học, các quá trình chuyển pha, v.v...

- Xác định điều kiện cân bằng của các quá trình: cân bằng hoá học, cân bằng pha.

Nắm vững các kiến thức của nhiệt động hoá học là rất cần thiết và quan trọng. Xin nêu một ví dụ lịch sử để chứng minh điều đó.

Như ta đã biết, trong lò cao quá trình khử oxyt sắt bởi khí CO xảy ra theo phản ứng:

$$Fe_3O_4 + 4\ CO = 3\ Fe + 4\ CO_2$$

Phân tích thành phần của khói lò còn có khí CO, thoạt tiên, người ta cho rằng thời gian tiếp xúc giữa quặng và khí CO chưa đủ.

Ý nghĩ đó đã làm cho các nhà luyện kim ở thế kỷ trước xây dựng những lò rất cao. Nhưng kết quả vẫn không làm giảm được nồng độ khí CO trong khói lò. Về sau, nhờ nắm vững các kiến thức của nhiệt động hoá học nên người ta mới hiểu rằng phản ứng khử oxyt sắt bởi khí CO là một phản ứng thuận nghịch, không thể xảy ra đến cùng được. Việc tăng kích thước của lò như trên không giải quyết được gì mà chỉ gây ra lãng phí.

Nhiệt động hoá học áp dụng cho những hệ vĩ mô ở trạng thái cân bằng, không áp dụng được cho các hệ vi mô (nguyên tử, phân tử...) và hệ vũ trụ.

CHƯƠNG 1

ỨNG DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HOÁ HỌC - NHIỆT HOÁ HỌC

Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học là nguyên lý bảo toàn và biến hoá năng lượng áp dụng cho các quá trình có sự trao đổi công và nhiệt. Nguyên lý này được ứng dụng vào hoá học để tính toán *hiệu ứng nhiệt* của các phản ứng hoá học, các quá trình chuyển pha ...

1.1. NHẮC LẠI NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG HỌC

1.1.1. Một vài khái niệm và định nghĩa

Trước hết, chúng ta cần xác định một số khái niệm và định nghĩa cần thiết.

Hệ là một vật hay một nhóm vật có tương tác với nhau và được tách biệt với môi trường xung quanh. Thí dụ: một mẩu quặng, một bình phản ứng, v.v... đều có thể xem là một hệ.

Hệ cô lập là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường xung quanh và có thể tích không đổi.

Hệ dị thể là hệ bao gồm các phần có tính chất khác nhau, giữa các phần đó có bề mặt phân chia.

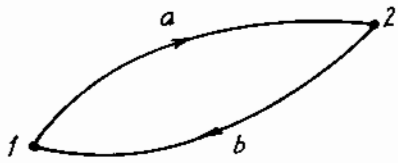
Hệ đồng thể là hệ không có bề mặt phân chia. Thí dụ: hệ gồm nước lỏng và nước đá là hệ dị thể, hệ chỉ có nước lỏng là hệ đồng thể.

Thông số trạng thái là đại lượng đặc trưng cho trạng thái của hệ. Thí dụ: áp suất, nhiệt độ, thể tích, nội năng. Những thông số đo được bằng thực nghiệm gọi là các thông số cơ bản. Những thông số khác là hàm số của các thông số cơ bản.

Những thông số mà giá trị của nó chỉ phụ thuộc trạng thái của hệ gọi là *hàm trạng thái. Biến thiên của hàm trạng thái trong các quá trình chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối, không phụ thuộc đường đi.*

Thí dụ: M là hàm trạng thái thì biến thiên của M theo quá trình 1a2 (ΔM_a) cũng bằng biến thiên của M theo quá trình 1b2 (ΔM_b) (hình 1-1).

$$\Delta M_a = \Delta M_b = M_2 - M_1$$



Hình 1-1. Sơ đồ biến thiên hàm trạng thái

M_1: giá trị của M ở trạng thái 1.

M_2: giá trị của M ở trạng thái 2.

Dĩ nhiên là, biến thiên của M trong một quá trình kín (chu trình) bằng không.

$$\Delta M = 0$$

1.1.2. Nhắc lại nguyên lý thứ nhất nhiệt động học

Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học là kết quả của sự tổng kết kinh nghiệm thực tiễn lâu dài. Nó không chứng minh bằng lý luận. Mọi hệ quả rút ra từ nguyên lý đó đều đúng và đều được thực tế xác nhận.

Nội dung cơ bản của nguyên lý thứ nhất là sự bảo toàn và biến hoá năng lượng áp dụng cho các quá trình có trao đổi công và nhiệt. Có thể phát biểu như sau:

"Trong một quá trình bất kỳ, nhiệt lượng q cấp cho hệ dùng để biến thiên nội năng ΔU và sinh công A".

$$\mathbf{q = \Delta U + A} \qquad (1\text{-}1)$$

Nếu lượng nhiệt là vô cùng bé δq thì nội năng chỉ *biến thiên* một vô cùng bé dU và sinh ra một lượng công vô cùng bé δA.

$$\mathbf{\delta q = dU + \delta A} \qquad (1\text{-}1')$$

(1-1) và (1-1') là biểu thức toán học của nguyên lý thứ nhất nhiệt động học.

Nội năng là năng lượng dự trữ tiềm tàng bên trong hệ, nó bao gồm: năng lượng chuyển động tịnh tiến và quay của các phân tử, năng lượng dao động của các nguyên tử và nhóm nguyên tử bên trong phân tử, năng lượng quay của các electron trong các nguyên tử, năng lượng trong nhân các nguyên tử... Nội năng không bao gồm động năng và thế năng vị trí của vật.

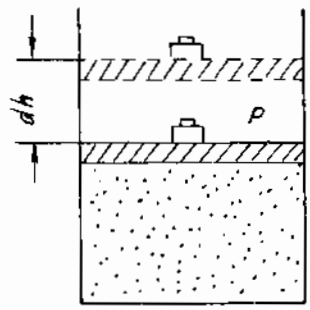
Cũng như mọi dạng năng lượng bất kỳ khác, nội năng là một hàm trạng thái chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, biến thiên của nó không phụ thuộc vào đường đi (cách tiến hành quá trình).

Còn công A và nhiệt lượng q không phải là hai dạng năng lượng mà chỉ là hai dạng chuyển năng lượng. Công và nhiệt chỉ xuất hiện trong các quá trình, nghĩa là giá trị của chúng phụ thuộc đường đi. Chính vì vậy mà trong công thức (1-1) và (1-1') δq và δA là *lượng nhiệt và lượng công* vô cùng bé do một biến thiên nội năng....

Trong nhiệt động học người ta thường hay khảo sát các quá trình biến đổi trạng thái của hệ, nhất là các hệ khí.

Công dãn nở của một khí có thể được xác định như sau:

Chẳng hạn, khí trong xilanh cân bằng với một đối trọng trên pittông tương ứng với áp suất P. Nếu diện tích bề mặt của pittông là S thì lực tác động là toàn bộ bề mặt pittông là P.S (xem hình 1-2).



Hình 1-2. Sơ đồ sinh công dãn nở của khí.

Giả sử, cấp cho hệ một lượng nhiệt vô cùng nhỏ sao cho khí dãn nở làm pittông dịch chuyển một đoạn vô cùng nhỏ dh mà vẫn không làm thay đổi áp suất của hệ.

Vậy công sinh ra do khí dãn nở sẽ là:

$$\delta A = P.S.dh$$

Nếu đặt S.dh = dV: một biến thiên thể tích vô cùng bé,

thì: $$\delta A = P.dV$$

Trong một quá trình dãn nở, nếu thể tích của hệ biến đổi từ V_1 đến V_2 thì chúng ta sẽ nhận được một lượng công là ($A = \int_1^2 \delta A$):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P.dV$$ [*]

Ngoài ra, khi tính toán ta cần biểu diễn các đại lượng công, nhiệt, nội năng cùng một đơn vị đo.

$$1 calo = 4,1840.10^7 erg = 4,1840 J$$

$$1 lit.atm = 24,22 cal = 101,325 Nm = 101,325 J$$

Bây giờ, ta vận dụng nguyên lý thứ nhất cho một vài quá trình thường gặp.

(i). Quá trình đẳng tích

Đó là quá trình mà thể tích V của hệ không thay đổi.

$$dV = 0 \text{ hay } V = const$$

Như ta đã biết công dãn nở do hệ sinh ra là:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P.dV$$

Vì: dV = 0 nên A = 0

Do đó công thức (1-1) có dạng:

$$q_V = \Delta U \qquad (1\text{-}2)$$

q_V nhiệt lượng trong quá trình đẳng tích.

Từ (1-2) ta thấy rằng: trong quá trình đẳng tích nhiệt cấp cho hệ chỉ dùng để biến thiên nội năng.

---

[*] Là biểu thức tính công dãn nở của khí trong điều kiện tiến hành rất lý tưởng (không sinh công ma sát v.v..)

(ii). Quá trình đẳng áp

Đó là quá trình mà áp suất của hệ không thay đổi:

$$dP = 0 \text{ hay } P = const$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P.dV = P.\int_{V_1}^{V_2} dV = P.(V_2 - V_1) = P.\Delta V$$

Bây giờ công thức (1-1) có dạng:

$$q_P = \Delta U + P.\Delta V$$

q_P: nhiệt lượng quá trình đẳng áp.

Vì P = const nên ta có thể viết:

$$q_P = \Delta U + \Delta(P.V) = \Delta(U + P.V)$$

Đặt: $U + P.V = H$

H có tên gọi là *entanpi*. H là một hàm trạng thái của hệ vì các giá trị U, P, V chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ. Mặt khác H có thứ nguyên năng lượng, nên H là một dạng năng lượng của hệ.

Cuối cùng ta có thể viết:

$$q_P = \Delta H \qquad (1\text{-}3)$$

Nghĩa là, trong quá trình đẳng áp nhiệt cấp cho hệ chỉ dùng để biến thiên entanpi.

(iii). Quá trình dãn nở khí lý tưởng

Ta xét quá trình dãn nở của khí lý tưởng trong điều kiện nhiệt độ không thay đổi:

$$dT = 0 \text{ hay } T = const$$

Từ các giáo trình vật lý đại cương, chúng ta đã biết rằng, nội năng khí lý tưởng (1 mol) bằng:

$$U = \frac{i.R.T}{2},$$

trong đó: i: bậc tự do của phân tử khí;

R: hằng số khí lý tưởng;

T: nhiệt độ K .

Nghĩa là, nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Vì vậy, khi T = const hay $\Delta T = 0$ thì $\Delta U = 0$.

Do vậy công thức (1-1) có dạng:

$$q_T = A_T$$

q_T, A_T là ký hiệu lượng nhiệt và công trong quá trình đẳng nhiệt.

Nghĩa là, trong quá trình đẳng nhiệt, nhiệt cấp cho hệ chỉ để sinh công, không dùng cho sự biến thiên nội năng.

Đối với 1 mol khí lý tưởng:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P.dV$$

$$P.V = R.T$$

$$P = \frac{R.T}{V}$$

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} R.T.\frac{dV}{V} = R.T.\int_{V_1}^{V_2} d(\ln V) = R.T.\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Vì nồng độ và áp suất tỷ lệ nghịch với thể tích nên ta có:

$$q_T = A_1 = R.T.\ln\frac{V_2}{V_1} = R.T.\ln\frac{P_1}{P_2} = R.T.\ln\frac{C_1}{C_2}, \qquad (1\text{-}4)$$

trong đó: P_1 là áp suất của 1 mol khí ở trạng thái 1;

P_2 là áp suất của 1 mol khí ở trạng thái 2;

C_1 là nồng độ của khí ở trạng thái 1;

C_2 là nồng độ của khí ở trạng thái 2.

Trong tính toán ta hay gặp hằng số khí R, giá trị R bằng:

J/mol.độ	lit.atm/mol.độ	cal/mol.độ
8,3143	0,082057	1,98725

1.2. NHIỆT HOÁ HỌC

1.2.1. Một vài khái niệm và định nghĩa

Phản ứng hoá học xảy ra thường kèm theo hiện tượng thu hay phát nhiệt.

Phương trình nhiệt hoá học được biểu diễn như sau:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ... + Q,$$

trong đó: A, B, G, D, ... là các chất tham gia phản ứng;

a, b, g, d, ... là hệ số tỷ lượng của các chất ấy;

Q là nhiệt phản ứng.

- Nếu phản ứng xảy ra trong điều kiện: P = const và nhiệt độ các chất đầu (A, B,...) bằng nhiệt độ các chất cuối (G, D,...) thì nhiệt phản ứng được gọi là *hiệu ứng nhiệt đẳng áp*, ký hiệu là Q_p.
- Nếu phản ứng xảy ra trong điều kiện: V = const và nhiệt độ các chất đầu (A, B,...) bằng nhiệt độ các chất cuối (G, D,...) thì nhiệt phản ứng được gọi là *hiệu ứng nhiệt đẳng tích*, ký hiệu là Q_V.

Đối với hoá học, người ta quy ước:

$Q > 0$: phản ứng toả nhiệt.

$Q < 0$: phản ứng thu nhiệt.

Còn đối với nhiệt động học thì có quy ước ngược lại. Trong công thức (1-1), (1-2) và (1-3), nếu:

$q > 0$: hệ nhận nhiệt

$q < 0$: hệ cho nhiệt.

Do đó:

$$q_V = - Q_V = \Delta U$$

$$q_p = - Q_p = \Delta H$$

Giữa hiệu ứng nhiệt đẳng áp Q_p và hiệu ứng nhiệt đẳng tích Q_V có mối liên hệ như sau:

Như ta đã biết: $H = U + P.V$

Nên: $\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)$

Hay: $Q_p = Q_v - \Delta(P.V)$ (1-5)

Đối với những hệ rắn và lỏng thì biến thiên của thể tích và áp suất rất nhỏ nên ta có thể xem $\Delta(P.V) \approx 0$, do đó $Q_p \approx Q_v$. Còn, đối với hệ khí thì $\Delta(P.V)$ khá lớn, do đó $Q_p \neq Q_v$, chẳng hạn đối với khí lý tưởng:

$P.V = n.R.T$ n: số mol khí.

Thì: $\Delta(P.V) = \Delta(n.R.T)$

Nếu T = const, $\Delta(P.V) = R.T.\Delta n$

Vậy: $Q_p = Q_v - R.T.\Delta n$ [1] (1-5')

Δn: biến thiên số mol chất khí trong phản ứng.

Thí dụ:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O\ (k)$$

$\Delta n = 1 - (1 + 0,5) = -0,5$

Trong nhiệt hoá học, chúng ta hay gặp khái niệm nhiệt sinh và nhiệt cháy. *Nhiệt sinh của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất bền vững ở điều kiện đã cho.*

Điều kiện 298K và 1 atm (1 atm = 101325 $N.m^{-2}$) được gọi là điều kiện tiêu chuẩn. Trong sổ tay hoá lý người ta thường cho giá trị nhiệt sinh các chất ở điều kiện tiêu chuẩn ΔH^o_{298} (o ký hiệu áp suất 1 atm, 298 ký hiệu nhiệt độ bằng 298K).

Thí dụ: nhiệt sinh của HCl là hiệu ứng nhiệt của phản ứng:

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl + \Delta H$$

Nếu ở điều kiện tiêu chuẩn thì nhiệt sinh của HCl đã cho ở trong sổ tay hoá lý là:

$$\Delta H^o_{298}(HCl) = -92300\ J/mol$$

---

[1] Biết Q_p sẽ suy ra Q_v và ngược lại, vì thế sau này khi xét tính chất của hiệu ứng nhiệt chúng ta chỉ nói đến Q_p (ΔH) hay Q_v (ΔU)

Nhiệt cháy của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng cháy 1 mol chất đó với oxy để tạo thành oxyt cao nhất ứng với các nguyên tố.

Thí dụ:

$$C + O_2 = CO_2 + 393137\ J$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 110418 J$$

110418 J không phải là nhiệt cháy của cacbon, vì phản ứng đó không cho ta oxyt cao nhất của cacbon, giá trị ấy chính là nhiệt sinh của CO, còn 393137 J mới đúng là nhiệt cháy của cacbon.

1.2.2. Định luật Hess

Năm 1866, nhà bác học Nga *Hess* đã tìm ra định luật cơ bản của nhiệt hoá học. Về phương diện lịch sử thì định luật *Hess* tìm ra trước nguyên lý thứ nhất nhiệt động học [2] nhưng về mặt nội dung thì định luật *Hess* là kết quả của nguyên lý thứ nhất nhiệt động học.

(i). Định luật Hess

Định luật *Hess* có thể phát biểu như sau:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học (hay của một quá trình hoá lý) chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, không phụ thuộc đường đi.

Thực nghiệm chứng tỏ như vậy. Tuy nhiên có thể chứng minh điều đó như sau:

Trong điều kiện P = const và V = const từ biểu thức (1-1) của nguyên lý thứ nhất nhiệt động học ta đã suy ra (1-2) và (1-3) là:

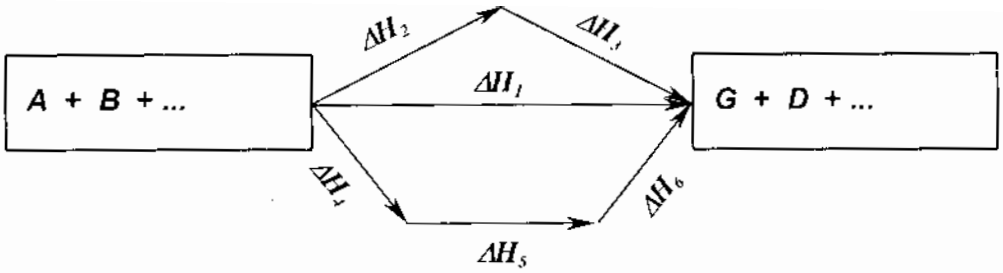
$$q_V = \Delta U = -Q_V$$

$$q_P = \Delta H = -Q_P$$

Vì U và H là các hàm trạng thái nên ΔU và ΔH không phụ thuộc đường đi mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ. Do đó, hiệu ứng nhiệt đẳng áp và đẳng tích cũng có tính chất như vậy.

---

[2] Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học được thiết lập năm 1884, bởi các nhà bác học Mayer (Đức), Joule (Anh) và Helmholtz (Đức).



Hình 1-3. Sơ đồ minh hoạ định luật *Hess*.

Giả thiết từ các chất A, B, ... có thể tạo thành chất G, D, ... theo nhiều cách (hình 1-3) nên theo định luật *Hess* ta có:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Từ định luật Hess ta rút ra các hệ quả:

1) Hiệu ứng nhiệt của quá trình thuận ΔH_{th} *và hiệu ứng nhiệt của quá trình nghịch* ΔH_{ng} *bằng nhau về trị số và ngược dấu nhau.*

$$\mathbf{\Delta H_{th} = - \Delta H_{ng}} \qquad (1\text{-}6)$$

Thí dụ: hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol H_2O ở 298K và 1 atm:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + \Delta H^o_{298} = -241840 J$$

thì hiệu ứng nhiệt của phản ứng phân ly 1 mol H_2O ở điều kiện đó là:

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2 + \Delta H^o_{298} = 241840\ J$$

2) Hiệu ứng nhiệt của mỗi phản ứng bằng tổng nhiệt sinh ΔH_s *của những chất cuối trừ đi tổng nhiệt sinh* ΔH_s *của những chất đầu hay bằng tổng nhiệt cháy* ΔH_{ch} *của những chất đầu trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất cuối.*

$$\mathbf{\Delta H_{p\text{-}u} = \Sigma(n.\Delta H_s)\ cuối - \Sigma(n.\Delta H_s)\ đầu} \qquad (1\text{-}7)$$

Hay: $\mathbf{\Delta H_{p\text{-}u} = \Sigma(n.\Delta H_{ch})\ đầu - \Sigma(n.\Delta H_{ch})\ cuối}$

trong đó: n là hệ số tỷ lượng các chất tham gia phản ứng.

Thí dụ: Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

ở 298K và 1 atm.

Biết nhiệt sinh các chất:

$$\Delta H^o_{298}(CH_4) = -74850 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^o_{298}(O_2) = 0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^o_{298}(CO_2) = -393510 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^o_{298}(H_2O) = -241840 \text{ J/mol}$$

Biết nhiệt cháy:

$$\Delta H^o_{298}(CH_4) = -802340 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^o_{298}(O_2) = 0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^o_{298}(CO_2) = 0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^o_{298}(H_2O) = 0 \text{ J/mol}$$

Giải: áp dụng (1-7) ta có:

Tính theo số liệu nhiệt sinh:

$$\Delta H^o_{298}(p/ư) = [\Delta H^o_{298}(CO_2) + 2\Delta H^o_{298}(H_2O)] - [\Delta H^o_{298}(CH_4) + 2\Delta H^o_{298}(O_2)]$$
$$= [-393510 - 2 \times 241840] - [-74850 + 0] = -802340 \text{ J/mol}$$

Tính theo số liệu nhiệt cháy:

$$\Delta H^o_{298}(p/ư) = [\Delta H^o_{298}(CH_4) + \Delta H^o_{298}(O_2)] - [\Delta H^o_{298}(CO_2) + 2\Delta H^o_{298}(H_2O)]$$
$$= [-802340 + 0] - [0 + 2,0] = -802340 \text{ J/mol}$$

Kết quả tính theo hai cách đều như nhau.

Nhờ định luật *Hess* chúng ta có thể tính gián tiếp hiệu ứng nhiệt của những phản ứng không xác định được bằng thực nghiệm thông qua hiệu ứng nhiệt của phản ứng khác xác định được bằng thực nghiệm.

Thí dụ: Không thể xác định trực tiếp nhiệt sinh của CO vì phản ứng cháy của cacbon và oxy luôn luôn kèm theo sự tạo thành CO_2. Vì thế ta phải tính nhiệt sinh của CO qua hiệu ứng nhiệt của các phản ứng:

$$C + O_2 = CO_2 + \Delta H_1 \qquad (1)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + \Delta H_2 \qquad (2)$$

Hãy lấy (1) trừ đi (2) ta được:

$$C + \frac{1}{2}O_2 - CO = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Vậy nhiệt sinh ΔH của CO là:

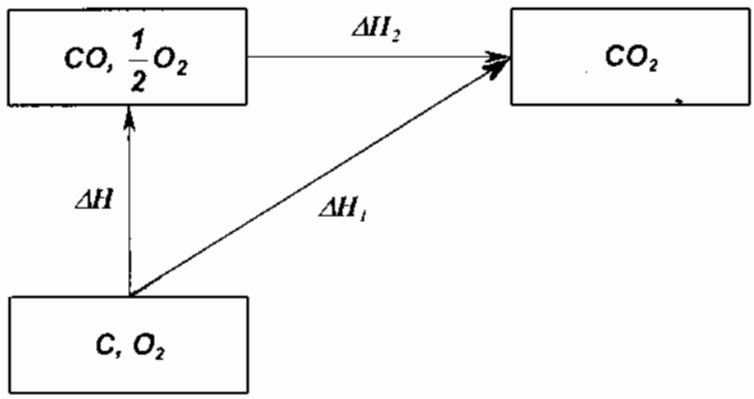
$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Có thể thấy kết quả đó qua sơ đồ hình 1-4:

$$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Qua cách tính toán trên ta có nhận xét là: nhờ định luật *Hess* chúng ta có thể "xử sự" các phương trình nhiệt hoá học như những phương trình đại số (cộng, trừ, chuyển vế,...).



Hình 1-4. Ứng dụng định luật *Hess* để tính nhiệt sinh của CO.

Nhiều khi chúng ta phải tính hiệu ứng nhiệt theo những quy tắc kinh nghiệm: Thí dụ để tính nhiệt cháy của các chất hữu cơ ta áp dụng công thức gần đúng của *Konovalov*.

$$Q_V = (48,97n + 10,52m + p) \text{ kcal/mol}$$

trong đó: n: số nguyên tử oxy cháy hoàn toàn chất đó;

m: số mol nước được tạo thành;

p: hệ số điều chỉnh hay hệ số "đặc trưng nhiệt".

Đối với những hợp chất $C_xH_yO_z$ thì:

$$n=2x+\frac{1}{2}y-z \text{ và } m=\frac{1}{2}y$$

Đối với tất cả các chất hữu cơ no: p = 0, hợp chất hữu cơ không no: p ≠ 0, trong một dãy đồng đẳng p = const. Giá trị của p tăng dần theo tính không no, thí dụ đối với các hợp chất loại axetylen p = 51.

1.2.3. Nhiệt dung

Nhiệt dung của một chất là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của chất đó lên một độ.

Nhiệt dung trung bình $C_{T_1 \sim T_2}$ trong khoảng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 ($T_2 > T_1$) được định nghĩa bằng hệ thức:

$$C_{T_1 \sim T_2} = \frac{q}{T_2 - T_1} \qquad (1\text{-}8)$$

Trong đó: q là nhiệt lượng cần thiết để nhiệt độ của chất tăng từ nhiệt độ T_1 đến T_2. Trong khoảng nhiệt độ đó, trong chất không xảy ra phản ứng hoá học và hiện tượng chuyển pha.

Nhiệt dung ứng với khoảng biến thiên vô cùng bé của nhiệt độ gọi là *nhiệt dung thực*:

$$C = \frac{\delta q}{dT} \qquad (1\text{-}9)$$

Nhiệt dung thực và nhiệt dung trung bình liên hệ với nhau theo phương trình:

$$C_{T_1 \sim T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C\,dT \qquad (1\text{-}10)$$

Bởi vì, theo (1-8) thì:

$$q = C_{T_1 \sim T_2}.(T_2 - T_1)$$

Và theo (1-9) thì:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT$$

Do đó:

$$C_{T_1-T_2}.(T_2-T_1)=\int_{T_1}^{T_2}C.dT$$

Nhiệt dung ứng với 1 gam chất gọi là nhiệt dung riêng hay *tỷ nhiệt*, ứng với 1 mol chất *nhiệt dung phân tử*, với 1 nguyên tử gam *nhiệt dung nguyên tử*.

Nhiệt dung các chất phụ thuộc vào quá trình. Nhiệt dung đẳng tích C_V:

$$\mathbf{C_V=\frac{\delta q_V}{dT}=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V} \qquad (1\text{-}11)$$

Nhiệt dung đẳng áp C_P:

$$\mathbf{C_P=\frac{\delta q_P}{dT}=\left(\frac{dH}{dT}\right)_P} \qquad (1\text{-}12)$$

Giữa C_P và C_V có mối liên hệ lẫn nhau:

$$C_P-C_V=\left(\frac{dH}{dT}\right)_P-\left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

Vì: $H = U + P.V$

Nên: $$C_P-C_V=\left(\frac{d(U+P.V)}{dT}\right)_P-\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=\left(\frac{dU}{dT}\right)_P+P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P-\left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

Nếu hệ là khí lý tưởng thì:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_P=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

Vì nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

Do đó: $$C_P-C_V=P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

Đối với 1 mol khí: P.V = R.T

$$V=\frac{RT}{P}$$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P=\frac{R}{P}$$

Vậy: $C_p - C_v = R$ (1-13)

$R > 0$ vì thế bao giờ $C_p > C_v$. Sở dĩ thế là vì trong quá trình đẳng áp P = const, nhiệt cấp cho hệ dùng tăng nội năng và sinh công dãn nở còn trong quá trình đẳng tích V = const thì chỉ dùng để tăng nội năng.

Nói chung nhiệt dung các chất đều phụ thuộc nhiệt độ.

Sự phụ thuộc đó thường được biểu diễn bởi các phương trình thực nghiệm:

$$C_p = a_0 + a_1.T + a_2.T^2 \text{ (J/độ mol)}$$

Hay: $C_p = a_0 + a_1.T + a_{-2}.T^{-2}$ (J/độ mol),

trong đó: C_p: nhiệt dung thực đẳng áp phân tử;

a_0, a_1, a_2, a_{-2}: các hằng số thực nghiệm cho sẵn trong các sổ tay hóa lý, (xem phụ lục).

Các phương trình đó chỉ đúng trong những khoảng nhiệt độ xác định.

1.2.4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Phương trình *Kirchhoff*

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến hiệu ứng nhiệt. Mối quan hệ giữa hiệu ứng nhiệt và nhiệt độ được nêu lên trong phương trình *Kirchhoff*.

Thiết lập phương trình

Phương trình này được thiết lập từ định luật *Hess*, nghĩa là hiệu ứng nhiệt không phụ thuộc đường đi, chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và cuối.

Xét phản ứng:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1,$$

trong đó: H_2 entanpi của các chất cuối (G, D,...);

H_1 entanpi của các chất đầu (A, B, ...)

Lấy đạo hàm ΔH theo nhiệt độ T:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT}$$

Mà như ta đã biết, theo (1-12):

$$\frac{dH}{dT} = C_P$$

Nên: $$\frac{d\Delta H}{dT} = C_{P_2} - C_{P_1}$$

C_{P_2} - tổng nhiệt dung của các chất cuối: $C_{P_2} = g.C_{P,G} + d.C_{P,D} + ...$

C_{P_1} - tổng nhiệt dung của các chất đầu: $C_{P_1} = a.C_{P,A} + b.C_{P,B} + ...$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P \qquad (1\text{-}14)$$

(1-14) là phương trình *Kirchhoff*, có thể phát biểu như sau:

Hệ số nhiệt độ hiệu ứng nhiệt $\frac{d\Delta H}{dT}$ *của quá trình bằng biến thiên* nhiệt dung ΔC_P của hệ trong quá trình đó.

Đối với quá trình đẳng tích ta có kết quả tương tự:

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v \qquad (1\text{-}15)$$

Từ (1-14) ta có nhận xét, nếu:

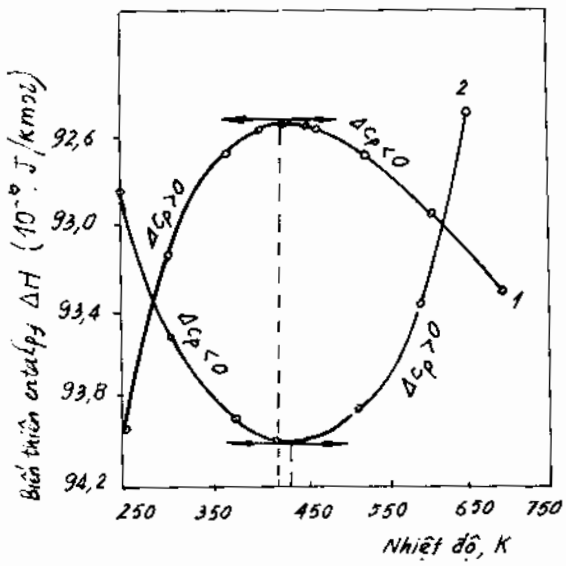
$\Delta C_P > 0$ thì $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$: hiệu ứng nhiệt tăng theo nhiệt độ (và ngược lại)

$\Delta C_P = 0$ thì $\frac{d\Delta H}{dT} = 0$: hiệu ứng nhiệt không thay đổi theo nhiệt độ.

$\Delta C_P < 0$ thì $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$: hiệu ứng nhiệt giảm khi nhiệt độ tăng.

Bởi vì nhiệt dung của các chất tham gia phản ứng phụ thuộc nhiệt độ một cách khác nhau nên đối với một phản ứng cũng có thể gặp cả ba trường hợp $\Delta C_P > 0$, $\Delta C_P = 0$, $\Delta C_P < 0$

Do đó đường cong biểu diễn quan hệ $\Delta H = \varphi(T)$ có điểm cực đại hay cực tiểu (xem hình 1-5).



Hình 1-5. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt phản ứng vào nhiệt độ.

$$C_{(c)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} = CO_{(k)} \qquad (1)$$

$$SO_2 + O_{2(k)} = SO_{3(k)} \qquad (2)$$

Tích phân phương trình (1-14) chúng ta có thể tính được hiệu ứng nhiệt ở một nhiệt độ bất kỳ khi đã biết hiệu ứng nhiệt ở một nhiệt độ khác. Hiệu ứng nhiệt ở điều kiện tiêu chuẩn có thể tính từ các số liệu trong sổ tay hoá lý.

Đối với các phản ứng có $\Delta C_p = 0$ thì hiệu ứng nhiệt phản ứng:

$$\Delta H \text{ (p/ư)} = \text{const} = \Delta H_{298} \text{ (p/ư)}$$

Đối với các phản ứng có: $\Delta C_p = \text{const}$

Thì: $$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p . dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p . \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p . (T_2 - T_1) \qquad (1\text{-}16)$$

T_1 thường chọn 298 K vì ΔH^0_{298} (p/ư) có thể tính được từ sổ tay.

T_2 là một nhiệt độ bất kỳ nào đó.

Thí dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt ở 348K ΔH_{348} của phản ứng:

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

Biết rằng ở 290K, ΔH_{298} (p/ư) = – 546,74 kJ/mol C_6H_6 và nhiệt dung trung bình đẳng áp của axetylen và benzen trong khoảng nhiệt độ đó tương ứng là 43,6 và 133,7 J/độ mol.

Giải: áp dụng phương trình (1-16):

$$\Delta H_{348}\,(p/ư) = \Delta H_{298}\,(p/ư) + \Delta C_p.(348\text{-}290)$$

$$\Delta C_p = C_{p,C_6H_6} - 3C_{p,C_2H_2} = 133,76 - 3 \times 43,6 = 2,96\ J/mol.độ$$

Thay số vào ta được:

$$\Delta H_{348}\,(p/ư) = -546744 + 2,96 \times 58 = 546572,3\ J/mol$$

Nói chung, C_p đều phụ thuộc nhiệt độ: $\Delta C_p = f(T)$ (chỉ trong khoảng nhiệt độ tương đối hẹp thì có thể xem ΔC_p = const). Sự phụ thuộc đó có dạng như sau:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1.T + \Delta a_2.T^2 + \Delta a_{-2}.T^{-2}$$

Nếu tích phân (1-14) từ nhiệt độ T_1 đến T, ta có:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T}\left(\Delta a_0 + \Delta a_1.T + \Delta a_2.T^2 + \Delta a_{-2}.T^{-2}\right)dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \Delta a_0.(T - T_1.) + \frac{1}{2}\Delta a_1.(T^2 - T_1^2) +$$

$$+\frac{1}{3}\Delta a_2.(T^3 - T_1^3) - \Delta a_{-2}.(T^{-1} - T_1^{-1}) \qquad (1\text{-}17)$$

Nếu $T_1 = 0$ thì:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0.T + \frac{1}{2}\Delta a_1.T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1} \qquad (1\text{-}18)$$

(1-18) thường dùng để tìm mối quan hệ hàm số giữa hiệu ứng nhiệt và nhiệt độ $\Delta H^0_T = \varphi(T)$.

Thí dụ: Tìm phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ $\Delta H^0_T = \varphi(T)$ và tính hiệu ứng nhiệt ΔH^0_{1000} ở 1000K của phản ứng:

$$CH_4 = C + 2H_2$$

Biết: ΔH°_{298} (p/ư) = 74847,57 J/mol

$C_{P,C} = 11,18 + 10,9.10^{-3}T - 4,88.10^5T^{-2}$ (J/ mol.độ)

$C_{P,H_2} = 27,25 + 3,39.10^{-3}T$ (J/mol.độ)

$C_{P,CH_4} = 22,30 + 48,1.10^{-3}T$ (J/mol.độ)

Giải: Để tìm phương trình phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ ta áp dụng (1-18):

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_o + \Delta a_o.T + 1/2\ \Delta a_1.T^2 + 1/3\ \Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1}$$

Trước hết ta cần xác định các giá trị của Δa_o, Δa_1, Δa_2, Δa_{-2} và ΔH_o.

Từ các số liệu nhiệt dung ta tính được:

$$\Delta a_o = 11,18 + 2 \times 27,25 - 22,30 = 43,38$$

$$\Delta a_1 = 10^{-3}\ (10,9 + 2 \times 3,39 - 48,1) = -30,42.10^{-3}$$

$$\Delta a_2 = 0$$

$$\Delta a_{-2} = -4,88.10^5$$

Thay các giá trị đó vào (1-18) ta được:

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_o + 43,38T - 15,21.10^{-3}.T^2 + 4,88.10^5.T^{-1} \quad (a)$$

Để xác định ΔH°_o ta thay vào (a) giá trị $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298}$ và T = 298K

$$74847,57 = \Delta H^o_o + 43,38 \times 298 - 15,21.10^{-3} \times 298^2 + 4,48.10^5 \times 298^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_o = 61767,69\ J$$

Vậy ta có phương trình $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ như sau:

$$\Delta H^\circ_T = 61767,69 + 43,38.T - 15,21.10^{-3}.T^2 + 4,88.10^5.T^{-1} \quad (b)$$

Thay T = 1000K vào (b) ta tính được:

$$\Delta H^\circ_{1000} = 61767,69 + 43,38.10^3 - 15,21.10^{-3}.10^6 + 4,88.10^5.10^{-3}$$

$$\Delta H^\circ_{1000} = 90425,69\ J/mol.$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Hệ là gì? Thế nào là hệ cô lập, hệ đồng thể, hệ dị thể? Nêu thí dụ.
2. Phát biểu nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học và biểu thức toán học của nó. Giải thích ý nghĩa từng đại lượng trong biểu thức đó.

   Viết: $\int_1^2 \delta q = q_2 - q_1$, $\int_1^2 \delta A = A_2 - A_1$, $\int_1^2 \delta U = U_2 - U_1$ có đúng không? Tại sao?
3. Giải thích ý nghĩa công thức: $C_p - C_v = R$.
4. Phát biểu định luật *Hess* và các hệ quả của nó. Định luật đó cho ta giải quyết vấn đề gì ?
5. Định nghĩa hiệu ứng nhiệt, nhiệt sinh, nhiệt cháy.
6. Phương trình *Kirchhoff* có phải là một hệ quả của định luật *Hess* không? Phương trình đó cho ta giải quyết vấn đề gì?

Bài tập

1. Một khí nổ chứa trong xilanh có pittông nặng 49,05N. Sau khi nổ pittông được nâng lên 12m và nhiệt thoát ra là 334,40J. Tính biến thiên nội năng của khí?

   Đáp số: – 923 J
2. Tính biến thiên nội năng của quá trình bay hơi 1 kg nước ở T = 423K, biết rằng nhiệt bay hơi bằng 2109,2 kJ/kg. Xem hơi là khí lý tưởng và bỏ qua thể tích nước lỏng.

   Đáp số: – 1983,10 kJ/kg
3. Nhiệt sinh của nước và CO_2 ở 298K và P = const tương ứng bằng – 286931,4 kJ/kmol và – 395018,4 kJ/kmol, nhiệt cháy của metan trong điều kiện đó bằng – 91476 kJ/kmol. Tìm nhiệt sinh của metan ở T = 298K khi P = const.

   Đáp số: – 877405 kJ/kmol
4. Nhiệt trung hoà NaOH và NH_4OH bởi axit HCl tương ứng bằng 57456 và 51534 kJ/kmol. Tính nhiệt phân ly của NH_4OH.

   Đáp số: – 5922 kJ/kmol

5. Tính hiệu ứng nhiệt ở điều kiện tiêu chuẩn của phản ứng:

$$NiO\ (r) + CO\ (k) = Ni\ (r) + CO_2\ (k)$$

Đáp số: ΔH_{298}^{o} (p/ư) = – 43,3 kJ/mol

6. Tìm phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ $\Delta H_T^o = \varphi(T)$ và tính ΔH_{1000}^{o} ở 1000K của phản ứng:

$$C\ (r) + H_2O\ (k) = CO\ (k) + H_2\ (k)$$

Biết: $C_{P,C} = 17,15 + 4,117.10^{-3}.T - 8,79.10^{5}.T^{-2}$ (J/mol)

$C_{P,CO} = 28,14 + 4,10.10^{-3}.T - 0,46.10^{5}.T^{-2}$ (J/mol)

$C_{P,H_2O} = 30,00 - 10,71.10^{-3}.T + 0,33.10^{5}.T^{-2}$ (J/mol)

$C_{P,H_2} = 27,28 + 3,26.10^{-3}.T + 0,52.10^{5}.T^{-2}$ (J/mol)

Biết nhiệt sinh của các chất ở 298K và 1 atm:

ΔH_{298}^{o} (CO) = – 110418,88 kJ/kmol

ΔH_{298}^{o} (H_2O) = – 241595,64 kJ/kmol

CHƯƠNG 2

ỨNG DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ HAI NHIỆT ĐỘNG HỌC ĐỂ XÁC ĐỊNH CHIỀU VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG CÁC QUÁ TRÌNH

Chúng ta đã biết nguyên lý thứ nhất nhiệt động học chỉ khảo sát vấn đề *bảo toàn và biến hoá năng lượng*. Nguyên lý đó không đề cập đến vấn đề chiều hướng, khả năng và mức độ (giới hạn) của quá trình.

Thí dụ: Nếu hệ ban đầu gồm 1 mol H_2,1mol Cl_2 và 2 mol HCl thì ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng sẽ tự xảy ra (xảy ra mà không cần tác động bên ngoài) theo chiều:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \qquad (a)$$

Hay theo chiều ngược lại:

$$2HCl \rightarrow Cl_2 + H_2 \qquad (b)$$

Áp dụng nguyên lý thứ nhất chúng ta tính được các hiệu ứng nhiệt ΔH_a (p/ứ) hay ΔH_b (p/ứ).

ΔH_a (p/ứ) = - 184,60 kJ (toả nhiệt)

ΔH_b (p/ứ) = 184,60 kJ (thu nhiệt)

Nghĩa là biết được *biến thiên năng lượng* của hệ trong các quá trình đó chứ chưa biết được phản ứng xảy ra theo chiều nào ? Bởi vì có những phản ứng tự xảy ra theo chiều toả nhiệt nhưng cũng có nhiều phản ứng tự xảy ra theo chiều thu nhiệt.

Nguyên lý thứ hai nhiệt động học giúp ta trả lời được câu hỏi đó: phản ứng tự xảy ra theo (a) và rất hoàn toàn, nghĩa là giúp ta xác định được chiều hướng và điều kiện cân bằng của quá trình.

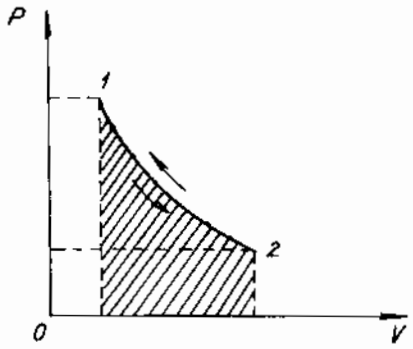
2.1. CHIỀU VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH TRONG HỆ CÔ LẬP - ENTROPI

2.1.1. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch nhiệt động học

Khi hệ đi từ một trạng thái này đến một trạng thái khác, ta bảo hệ đã thực hiện một *quá trình*. Về phương diện nhiệt động học người ta phân biệt: quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch.

Theo định nghĩa: *Một quá trình biến đổi hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là thuận nghịch khi nó có thể tiến hành theo chiều ngược lại và trong quá trình ngược đó, hệ đi qua các trạng thái trung gian y như trong quá trình thuận.*

Chẳng hạn: Nếu biểu diễn quá trình dãn và nén khí đẳng nhiệt thuận nghịch trong xilanh bằng đồ thị "P-V" thì đồ thị của quá trình thuận và quá trình ngược trùng nhau (hình 2-1).



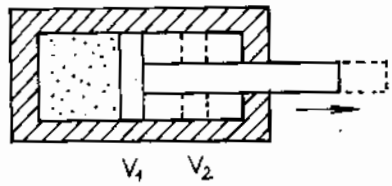
Hình 2-1. Sơ đồ dãn nở khí thuận nghịch nhiệt động học.

Vì thế, công hệ sinh ra trong quá trình thuận bằng công hệ nhận được trong quá trình ngược, nhiệt hệ sinh ra trong quá trình thuận bằng nhiệt hệ nhận được trong quá trình ngược.

Kết quả là: *Đối với quá trình thuận nghịch sau khi tiến hành theo chiều thuận và theo chiều ngược để đưa hệ về trạng thái ban đầu thì xung quanh và bản thân hệ không xảy ra một biến đổi nào.*

Trong thực tế, thường xảy ra các quá trình bất thuận nghịch. *Quá trình bất thuận nghịch là quá trình mà khi tiến hành theo chiều ngược lại, hệ không qua các trạng thái trung gian như quá trình thuận, sau khi tiến hành theo chiều thuận và theo chiều ngược để đưa hệ về trạng thái ban đầu thì môi trường xung quanh và bản thân hệ bị biến đổi.*

Thí dụ: Một khối khí đựng trong xilanh cách nhiệt với bên ngoài (hình 2-2). Ta cho dãn khí vô cùng chậm từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 để quá trình có thể coi là quá trình cân bằng, khi nén khí vô cùng chậm từ thể tích V_2 đến V_1 khí sẽ đi qua các trạng thái trung gian như trong quá trình dãn. Trong quá trình nén, công mà khí nhận được bằng công do khí sinh ra trong quá trình dãn, nghĩa là hệ không trao đổi công. Hệ cũng không trao đổi nhiệt vì là đoạn nhiệt. Kết quả là sau khi trở về trạng thái ban đầu, các vật xung quanh và bản thân khí không bị biến đổi.



Hình 2-2. Sự dãn nở khí trong xilanh đoạn nhiệt.

Vậy quá trình dãn khí đoạn nhiệt vô cùng chậm là quá trình thuận nghịch nhiệt động học.

Đối với các quá trình có ma sát, do ma sát mà một phần công biến thành nhiệt. Nhiệt chỉ làm nóng vật và môi trường xung quanh, không thể tự biến thành công được. Vì thế khi trở về trạng thái ban đầu bản thân hệ và môi trường bị biến đổi. Các quá trình có ma sát đều là bất thuận nghịch nhiệt động học.

Từ đó, chúng ta có nhận xét:

- Công do hệ sinh ra trong quá trình thuận nghịch là cực đại (vì không tổn thất công do ma sát) và ký hiệu là A_{max}.

- Vì quá trình thuận nghịch nhiệt động học là một dãy kế tiếp các trạng thái cân bằng nên tốc độ của quá trình là vô cùng nhỏ.

2.1.2. Nhắc lại nguyên lý thứ hai nhiệt động học

Quan sát các quá trình trong tự nhiên ta đều thấy chúng tự *xảy ra theo một chiều nhất định và cuối cùng sẽ đạt đến trạng thái cân bằng*: nhiệt tự chuyển từ vật nóng đến vật lạnh và sẽ đạt đến trạng thái giới hạn khi hai vật có nhiệt độ như nhau, nước tự chảy từ chỗ cao đến chỗ thấp và dừng lại ở chỗ thấp nhất, khí sẽ khuếch tán từ miền áp suất cao đến miền áp suất thấp v.v...

Nguyên lý thứ hai nhiệt động học là nguyên lý phát biểu về chiều hướng và mức độ (điều kiện cân bằng) của các quá trình đó.

(i). Phát biểu nguyên lý thứ hai

Cũng như nguyên lý thứ nhất, nguyên lý thứ hai xuất phát từ kinh nghiệm, từ hoạt động thực tiễn của loài người.

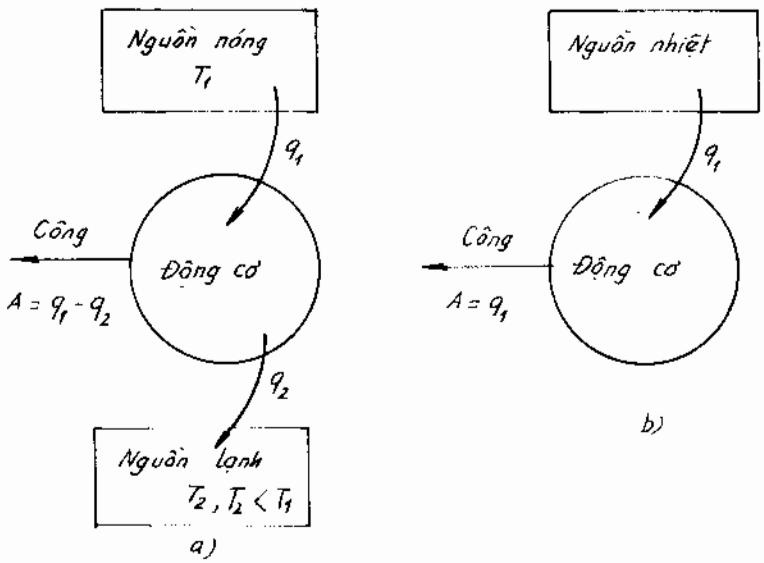
Có nhiều cách phát biểu nguyên lý đó. Chẳng hạn: "*nhiệt chỉ có thể tự chuyển từ vật nóng đến vật lạnh*" (*Clausius*) hay "*không thể chế tạo được một động cơ hoạt động tuần hoàn biến nhiệt thành công nhờ làm lạnh một vật duy nhất mà những vật khác ở xung quanh không chịu bất kỳ một sự thay đổi nào*" (*Thomson*).

Theo cách phát biểu đó thì chỉ có những động cơ làm việc theo sơ đồ (a) mới có thể biến nhiệt thành công, còn theo sơ đồ (b) thì không thể (hình 2-3).

(ii). Biểu thức toán học của nguyên lý thứ hai

Có thể thiết lập biểu thức toán học của nguyên lý hai nhờ khảo sát một máy nhiệt làm việc theo chu trình *Carnot*. Máy này hoạt động tuân theo nguyên lý hai: nhận nhiệt của nguồn nóng, nhường nhiệt cho nguồn lạnh và sinh công.

Chu trình *Carnot* gồm bốn quá trình:



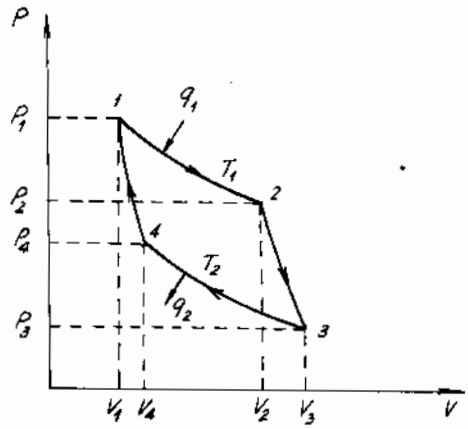
Hình 2-3. Sơ đồ chuyển nhiệt thành công.

- Dãn đẳng nhiệt khí lý tưởng trong xilanh từ trạng thái 1 đến trạng thái 2. Máy nhận ở nguồn nóng T_1 một nhiệt lượng là q_1.

- Dãn đoạn nhiệt (2-3)

- Nén đẳng nhiệt (3-4). Máy nhường cho nguồn lạnh T_2 một nhiệt lượng q_2.

- Nén đoạn nhiệt (4-1).



Hình 2-4

Như chúng ta đã biết (giáo trình vật lý đại cương) hiệu suất của một máy nhiệt làm việc theo chu trình *Carnot* là:

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Từ đây ta có:

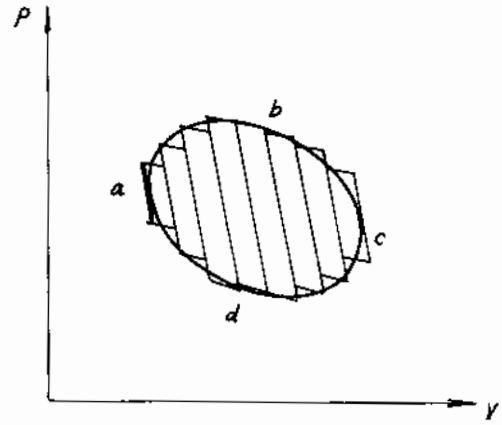
$$1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Hay: $$\frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Đại lượng $\frac{q}{T}$ gọi là nhiệt rút gọn. Vậy tổng đại số nhiệt rút gọn của chu trình *Carnot* bằng không. Nếu quy ước nhiệt hệ nhận được từ nguồn nóng là dương, cho nguồn lạnh là âm thì ta có thể viết: $\frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$ hoặc viết ở dạng tổng quát $\sum_1^i \frac{q_i}{T_i} = 0$ (1).

Đối với những chu trình bất kỳ ta có thể chia thành nhiều chu trình *Carnot* nguyên tố (hình 2-5).



Hình 2-5. Phân tích chu trình abcda thành nhiều chu trình *Carnot* nguyên tố.

Áp dụng tính chất(1)cho từng chu trình *Carnot* nguyên tố ta có:

$$\frac{\delta q_{i,1}}{T_{i,1}} + \frac{\delta q_{i,2}}{T_{i,2}} = 0,$$

trong đó:

$\delta q_{i,1}$: lượng nhiệt vô cùng bé mà máy nhiệt làm việc theo chu trình *Carnot* nguyên tố thứ i nhận được của nguồn nóng thứ i có nhiệt độ $T_{i,1}$;

$\delta q_{i,2}$: lượng nhiệt vô cùng bé mà máy làm việc theo chu trình *Carnot* nguyên tố thì i nhường cho nguồn lạnh thứ i có nhiệt độ $T_{i,2}$;

Xét cho toàn bộ chu trình abcda thì:

$$\int_{(abc)} \frac{\delta q_{i,1}}{T_{i,1}} + \int_{(eda)} \frac{\delta q_{i,2}}{T_{i,2}}$$

Hay: $$\oint \frac{\delta q}{T} = 0 \qquad (2\text{-}1)$$

Theo lý thuyết tích phân ta đã biết rằng: Nếu kết quả tích phân theo một đường cong kín bằng không thì đại lượng dưới dấu tích phân là một vi phân toàn phần của một hàm trạng thái. *Clausius* đã đặt tên cho hàm đó là entropi, ký hiệu bằng chữ S.

$$dS = \frac{\delta q}{T} \qquad (2\text{-}2)$$

Nếu hệ thực hiện một quá trình thuận nghịch (tn) từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 thì biến thiên entropi của hệ là:

$$dS = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{tn}}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{tn}}{T} \qquad (2\text{-}3)$$

Nếu hệ thực hiện một quá trình bất thuận nghịch (btn) thì:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta q_{btn}}{T} \qquad (2\text{-}4)$$

Thật vậy, vì:

- Đối với quá trình thuận nghịch: $\delta q_{tn} = dU + \delta A_{max}$
- Đối với quá trình bất thuận nghịch: $\delta q_{btn} = dU + \delta A_{btn}$

Vì cùng trạng thái đầu và cuối nên dU như nhau, còn:

$$\delta A_{max} > \delta A_{btn}$$

Do đó: $\delta q_{tn} > \delta q_{btn}$

Vì vậy:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{tn}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta q_{btn}}{T}$$

Phối hợp hai công thức (2-3) và (2-4) ta được:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta q}{T} \text{ hay } dS \geq \frac{\delta q}{T} \qquad (2\text{-}5)$$

(2-5) là biểu thức toán học của nguyên lý hai nhiệt động học, trong đó: dấu = tương ứng với quá trình thuận nghịch, dấu > tương ứng với quá trình bất thuận nghịch.

(iii). Biến thiên entropi là tiêu chuẩn tự xảy ra và cân bằng của những quá trình trong hệ cô lập

Như ta đã nói ở trên, nguyên lý hai là nguyên lý phát biểu về chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình. Vì vậy biểu thức toán học của nó là tiêu chuẩn định lượng để xác định chiều và điều kiện cân bằng.

Trước hết ta xét hệ cô lập: $\delta q = 0$

Đối với các quá trình thuận nghịch $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = 0$ nghĩa là trong hệ cô lập biến thiên entropi của những quá trình thuận nghịch bằng không hay S = const.

Đối với những quá trình bất thuận nghịch:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = 0 \quad \Delta S > 0$$

Nghĩa là, trong hệ cô lập những quá trình bất thuận nghịch tự *xảy ra theo chiều entropi tăng* ($S\uparrow$). Quá trình xảy ra đến một lúc nào đó sẽ đạt đến trạng thái cân bằng, tại đó entropi có giá trị cực đại, nghĩa là ứng với điều kiện:

$$\begin{cases} dS = 0 \\ d^2S < 0 \end{cases} \quad \text{hay} \quad \begin{cases} \Delta S = 0 \\ S_{max} \end{cases}$$

Tóm lại:

HỆ CÔ LẬP (2-6)

Quá trình thuận nghịch	Quá trình bất thuận nghịch
$\Delta S = 0$ $S = \text{const}$	$\Delta S > 0$ $S\uparrow$ } Quá trình tự xảy ra theo chiều entropi tăng $\Delta S = 0, S_{max}$ $dS = 0, d^2S < 0$ } Quá trình đạt cân bằng

Ghi chú: Nếu hệ không cô lập thì biến thiên entropi của hệ ΔS không cô lập không có ý nghĩa xác định chiều của quá trình.

Muốn xác định chiều ta phải biến hệ không cô lập thành hệ cô lập. Tính được ΔS cô lập thì sẽ biết được quá trình xảy ra theo chiều nào.

Thí dụ: Tính biến thiên entropi của quá trình truyền nhiệt giữa hai mẩu kim loại như nhau có nhiệt độ T_1 và T_2 ($T_1 > T_2$) đựng trong một vỏ đoạn nhiệt.

Giải: Hệ gồm hai mẩu kim loại như nhau đặt trong một vỏ đoạn nhiệt là hệ cô lập. Vì thế nhiệt lượng do vật này toả ra đúng bằng nhiệt lượng do vật kia nhận vào. Giả sử mẩu kim loại có nhiệt độ T_2 nhận được một nhiệt lượng δq thì mẩu kim lại có nhiệt độ T_1 toả ra một nhiệt lượng - δq.

Biến thiên entropi trong quá trình truyền nhiệt:

$$dS = -\frac{\delta q}{T_1} + \frac{\delta q}{T_2}$$

Vì $T_1 > T_2$ nên $dS > 0$ hay $\Delta S > 0$

Vậy quá trình truyền nhiệt từ vật nóng đến vật lạnh là tự xảy ra.

2.1.3. Một vài tính toán về entropi

Chúng ta hãy tính biến thiên entropi của một số quá trình thường gặp:

(i). Quá trình chuyển pha

Các quá trình nóng chảy, bay hơi, kết tinh, thăng hoa, v.v... của chất nguyên chất là những quá trình chuyển pha.

Đối với quá trình chuyển pha thuận nghịch ta có:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T}$$

Vì trong quá trình chuyển pha nhiệt độ của hệ luôn luôn không đổi T = const nên:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \cdot \int_1^2 \delta q = \frac{q}{T}, \qquad (2\text{-}7)$$

trong đó: T là nhiệt độ chuyển pha;

q là nhiệt chuyển pha.

Nhiệt chuyển pha phân tử thường ký hiệu là λ. Vì thế, công thức (2-7) viết cho một mol chất là:

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T} \qquad (2\text{-}8)$$

Thí dụ: Tính biến thiên entropi của quá trình kết tinh 1 mol benzen C_6H_6. Biết rằng nhiệt độ kết tinh của benzen là 278K và nhiệt kết tinh phân tử λ = - 9927 J/mol.

Giải: Áp dụng công thức (2-8):

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T} \qquad \text{ở đây: } \lambda = -9927 \text{ J/mol, } T = 278\text{K}$$

$$\Delta S = -\frac{9927}{278} = -35{,}710 \text{ J/độ mol}$$

$\Delta S = S_r - S_l = -35,710$ J/độ mol

Kết quả tính được không cho ta biết chiều của quá trình vì hệ không cô lập, mà chỉ nói rằng entropi của 1 mol benzen rắn S_r bé hơn entropi của 1 mol benzen lỏng S_l là 35,710 đơn vị.

(ii). Quá trình đun nóng

Nếu đun nóng hệ trong điều kiện đẳng áp P = const thì biến thiên entropi của hệ bằng:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_P}{T} = \int_1^2 C_P . \frac{dT}{T} \qquad (2\text{-}9)$$

Nếu đun nóng hệ trong điều kiện đẳng tích V = const.

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_V}{T} . \int_1^2 C_V . \frac{dT}{T} \qquad (2\text{-}10)$$

Thí dụ: tính biến thiên entropi của một nguyên tử gam nhôm từ 298K đến 873K trong điều kiện đẳng áp P = const. Nhiệt dung thực của nhôm là:

$$C_P = 21,15 + 10,73.10^{-3}T \text{ (J/độ nguyên tử gam).}$$

Giải: Áp dụng (2-9):

$$\Delta S = \int_{298}^{873} C_P . \frac{dT}{T_\bullet} = \int_{298}^{873} (21,15 + 10,73.10^{-3}.T) . \frac{dT}{T} =$$

$$= 21,15.2,303.\lg \frac{873}{298} + 10,73.10^{-3}.(873 - 298)$$

$$\Delta S = 28,906 \text{ J/ngtg.độ.}$$

ΔS tính được có giá trị dương ($\Delta S > 0$) nhưng không kết luận được quá trình đun nóng là tự xảy ra vì hệ ta xét là không cô lập. Giá trị đó chỉ nói rằng entropi của 1 nguyên tử gam Al ở 873 K lớn hơn ở 298 K là 28,65 đơn vị.

(iii). Tính entropi một chất ở nhiệt độ T

Muốn tính entropi một chất ở nhiệt độ T ta áp dụng công thức (2-8) hay (2-9) với điều kiện thay $T_2 = T$ và $T_1 = 0$.

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T C_P . \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T C_V \cdot \frac{dT}{T}$$

Đồng thời nhờ định đề *Planck*: "*entropi của những tinh thể lý tưởng ở nhiệt độ 0(K) bằng không*" ta có thể tính được S_T.

Vì $S_0 = 0$ nên:

$$S_T = \int_0^T C_V \cdot \frac{dT}{T} \qquad (2\text{-}10)$$

Nếu trong khoảng nhiệt độ 0(K) đến T(K) có các quá trình chuyển pha thì giá trị của S_T cần phải cộng thêm biến thiên entropi của các quá trình chuyển pha đó.

Thí dụ: tính S_T của một mol khí ở nhiệt độ T, biết rằng từ 0(K) đến T(K) khí đó trải qua ba trạng thái rắn, lỏng, khí như sơ đồ:

$$0 \longrightarrow T_{nc} \longrightarrow T_{bh} \longrightarrow T$$

Rắn Lỏng Khí

Từ 0(K) đến nhiệt độ nóng chảy T_{nc} chất ở trạng thái rắn có nhiệt dung là $C_{P,r}$. Biến thiên entropi của quá trình đun nóng đó là:

$$\Delta S_1 = S_{T_{nc}} - S_0 = \int_0^{T_{nc}} C_{P,r} \cdot \frac{dT}{T}$$

Tại nhiệt độ T_{nc} có quá trình nóng chảy chất rắn thành lỏng. Biến thiên entropi là:

$$\Delta S_2 = \frac{\lambda_{nc}}{T_{nc}}$$, ở đây λ_{nc} - nhiệt nóng chảy phân tử.

Từ nhiệt độ T_{nc} đến nhiệt độ sẽ T_{bh} chất ở trạng thái lỏng, có nhiệt dung là $C_{P,l}$. Biến thiên entropi của quá trình đun nóng chất lỏng từ $T_{nc} \rightarrow T_{bh}$ là:

$$\Delta S_3 = S_{T_{bh}} - S_{T_{nc}} = \int_{T_{nc}}^{T_{bh}} C_{P,l} \cdot \frac{dT}{T}$$

Tại T_{bh} có quá trình bay hơi chất lỏng thành hơi. Biến thiên entropi là:

$$\Delta S_4 = \frac{\lambda_{bh}}{T_{bh}}$$ ở đây λ_{bh} = nhiệt bay hơi phân tử.

Cuối cùng, hơi có nhiệt dung $C_{P,k}$ được đun nóng từ nhiệt độ T_{bh} đến nhiệt T. Biến thiên entropi của quá trình này là:

$$\Delta S_5 = S_T - S_{T_{bh}} = \int_{T_{bh}}^{T} C_{P,k} \cdot \frac{dT}{T}$$

Vậy entropi của 1 mol khí ở nhiệt độ T bằng:

$$S_T = \int_{0}^{T_{nc}} C_{P,r} \frac{dT}{T} + \frac{\lambda_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_{bh}} C_{P,l} \frac{dT}{T} + \frac{\lambda_{bh}}{T_{bh}} + \int_{T_{bh}}^{T} C_{P,k} \frac{dT}{T} \qquad (2\text{-}11)$$

S_T được coi là *entropi tuyệt đối*. Entropi tuyệt đối ở điều kiện tiêu chuẩn S^o_{298} của một số chất đã cho sẵn trong các sổ tay hoá lý, (xem phần phụ lục).

2.1.4. Entropi và độ trật tự của hệ

Ở mỗi trạng thái, hệ có một *độ trật tự* nhất định. Độ trật tự của hệ bao gồm: độ trật tự phân bố và độ trật tự chuyển động.

Độ trật tự phân bố là cách sắp xếp những phần tử giống nhau trong một hệ có nhiều phần tử khác nhau, khả năng phát hiện những phần tử giống nhau càng dễ thì độ trật tự phân bố càng lớn và ngược lại.

Thí dụ: Thư viện của một trường đại học có năm cuốn "Giáo trình hoá lý" giống nhau, người ta có thể sắp xếp 5 cuốn sách đó theo những cách:

1. Để trong năm phòng khác nhau lẫn với các sách khác.
2. Để trong cùng một phòng nhưng trên nhiều giá sách khác nhau lẫn với các sách khác.
3. Để trong một giá sách có lẫn với các sách khác.
4. Để trong một giá sách không lẫn với các sách khác.

Rõ ràng là việc tìm, phát hiện một cuốn "Giáo trình hoá lý" nói trên, dễ dàng nhất là ở trường hợp thứ 4, khó nhất là trường hợp thứ 1. Ta bảo, trường hợp 4 hệ có độ trật tự phân bố lớn hơn trường hợp 1.

Cũng từ ví dụ đó ta thấy độ trật tự phân bố có tính chất là: "*Thể tích chiếm chỗ*" *của một phần tử càng bé thì độ trật tự phân bố càng lớn.* (Ở trường hợp thứ nhất, một cuốn sách có "thể tích chiếm chỗ" là một phòng, ở trường hợp thứ tư "thể tích chiếm chỗ" của một cuốn sách chỉ là 1/5 giá

sách). Tương tự khi khí dãn nở đẳng nhiệt thì độ trật tự phân bố giảm vì mỗi phân tử khí bây giờ có "thể tích chiếm chỗ" lớn hơn trước.

Độ trật tự chuyển động là mức độ giống nhau về tốc độ và hướng chuyển động của các phân tử trong hệ. Khi các phân tử chuyển động có hướng và tốc độ càng giống nhau thì độ trật tự chuyển động của hệ càng lớn và ngược lại.

Nhiệt độ của hệ càng tăng thì xu hướng chuyển động hỗn loạn của các phân tử trong hệ càng tăng nghĩa là độ trật tự chuyển động càng giảm. Giả sử ta xét một hệ khí lý tưởng. Khi cấp nhiệt cho hệ, $\delta q > 0$, hệ sẽ sinh công (dãn nở) và tăng nội năng làm cho độ trật tự của hệ giảm vì thể tích tăng làm giảm độ trật tự phân bố, nội năng tăng - chuyển động hỗn loạn tăng - làm giảm độ trật tự chuyển động.

Mặt khác, từ (2-2) ta có:

$$\delta q = T.dS$$

Khi $\delta q > 0$ thì $dS > 0$ (vì T luôn luôn dương) như vậy *entropi của hệ tăng thì độ trật tự của hệ giảm và ngược lại*. Điều đó chứng tỏ rằng entropi là thước đo độ trật tự của hệ - đối với những hệ không phải là khí lý tưởng ta cũng có kết luận tương tự.

Nếu hệ cô lập, khi biến thiên entropi của hệ dương $\Delta S > 0$ thì quá trình tự xảy ra (theo chiều tăng entropi), hệ đi từ trạng thái có độ trật tự lớn đến độ trật tự nhỏ hay đến trạng thái "hỗn loạn" hơn - Nếu hệ không cô lập khi ΔS của hệ dương hay âm ta đều không có kết luận gì về chiều tự xảy ra của hệ mà ta chỉ nói rằng:

- Nếu $\Delta S > 0$ hệ đi đến trạng thái có độ trật tự nhỏ hơn.
- Nếu $\Delta S < 0$ hệ đi đến trạng thái có độ trật tự lớn hơn.

Thí dụ: Trong bài toán kết tinh benzen ta xác định được biến thiên entropy quá trình kết tinh là $\Delta S = -35,710$ đơn vị. Điều đó chứng tỏ rằng benzen ở trạng thái rắn có cấu tạo trật tự hơn ở trạng thái lỏng. Trong bài toán đun nóng nhôm ta xác định được $\Delta S = 28,65$ đơn vị, $\Delta S > 0$ vì hệ không cô lập nên ta không nói về khả năng tự xảy ra của quá trình mà chỉ kết luận rằng: nhôm ở 298K có độ trật tự lớn hơn nhôm ở 873K.

Căn cứ vào các số liệu dưới đây chúng ta biết độ trật tự của H_2O tăng dần từ khí ($H_2O_{(k)}$) đến lỏng ($H_2O_{(l)}$) đến rắn ($H_2O_{(r)}$).

$$2H + O \rightarrow H_2O_{(k)} \rightarrow H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(r)}\ 273K \rightarrow H_2O_{(r)}\ 0K$$

S[J/độ mol]	390,15	188,74	69,96	39,33	0

Độ trật tự tăng

Entropi giảm

Các chất điện môi ở điều kiện bình thường có các mômen lượng cực sắp xếp hỗn độn, đặt chúng trong điện trường thì các mômen đó định hướng theo một chiều nhất định có trật tự hơn. Vì thế biến thiên entropi của quá trình đó âm $\Delta S < 0$.

2.2. CHIỀU VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH TRONG HỆ KHÔNG CÔ LẬP

Trong thực tế chúng ta thường gặp những quá trình xảy ra trong hệ không cô lập. Để thuận tiện cho việc xét chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình trong các hệ đó chúng ta không dùng hàm entropi mà dùng những hàm khác thích hợp hơn.

Sau đây chúng ta xét hai quá trình thường gặp:

a) Quá trình đẳng nhiệt - đẳng áp: T, P = const

b) Quá trình đẳng nhiệt - đẳng tích: T, V = const

2.2.1. Thế đẳng áp

Nói chung, trong đời sống, trong công nghiệp hoá học, luyện kim, v.v... thường hay gặp các quá trình xảy ra trong điều kiện vừa đẳng nhiệt vừa đẳng áp: T, P = const. Thí dụ: sự bay hơi các chất lỏng dưới áp suất khí quyển hay trong các thiết bị cô đặc, sự oxy hoá SO_2 trong mỗi tầng xúc tác oxit vanadi, sự khử quặng trong lò cao, v.v...

(i). Định nghĩa và tính chất

Bây giờ chúng ta tìm cách thiết lập một hàm trạng thái mà biến thiên của nó dùng để xác định chiều và điều kiện cân bằng cho quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp.

Như ta đã biết, nhiệt cấp cho hệ dùng để biến thiên nội năng và sinh công:

$$\delta q = dU + \delta A$$

Công do hệ sinh ra gồm hai phần: công dãn nở A_{dn} và công hữu ích A' (công điện, công từ...).

$$A = A_{dn} + A' = P.dV + A'$$

Nên: $\delta q = dU + P.dV + \delta A'$

Mặt khác theo nguyên lý hai (công thức (2-5)) ta có:

$$\delta q \leq T.dS$$

Vậy: $\delta A' \leq T.dS - dU - P.dV$

Trong điều kiện đẳng nhiệt - đẳng áp T, P = const ta có thể viết:

$$\delta A' \leq - d(U + P.V - T.S)$$

Đặt: $U + P.V - T.S = G$ (2-12)

G được gọi là thế đẳng áp - đẳng nhiệt hay gọi tắt là thế đẳng áp:

Vậy: $\delta A' \leq - dG$ (2-13)

Hay: $A' \leq - \Delta G$ (2-14)

(2-13) và (2-14) là hai biểu thức cần chú ý vì nó sẽ giúp ta xác định được chiều tự xảy ra và điều kiện cân bằng trong hệ đẳng áp, đẳng nhiệt.

- *Biến thiên thế đẳng áp là tiêu chuẩn tự xảy ra và cân bằng của các quá trình trong hệ đẳng áp - đẳng nhiệt:*

a/. Đối với những quá trình thuận nghịch, theo (2-14) ta có: $A' = - \Delta G$.

Nếu quá trình tự xảy ra và có sinh công hữu ích:

$$A' > 0 \text{ thì } \Delta G < 0$$

Nếu quá trình tự xảy ra và không sinh công hữu ích $A' = 0$:

Thì: $\Delta G = 0$

b/. Đối với những quá trình bất thuận nghịch thì:

$$- \Delta G > A'$$

Nếu quá trình tự xảy ra và có sinh công hữu ích $A' > 0$, thì:

$$\Delta G < 0$$

Nếu quá trình tự xảy ra và không sinh công hữu ích $A' = 0$, thì:

$$- \Delta G > A' = 0$$

$$\Delta G < 0$$

Tóm lại, đối với quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra luôn luôn có:

$$\Delta G < 0$$

Nói một cách khác, các quá trình tự xảy ra theo chiều giảm G, chính vì vậy mà G được gọi là "thế" giống như ta thường nói: hòn đá rơi theo chiều giảm *thế năng*, dòng điện chạy từ nơi có *điện áp cao* đến *điện áp thấp*, v.v...

Khi quá trình đạt đến cân bằng thì G có giá trị cực tiểu: G_{min} hay ứng với điều kiện toán học là:

$$dG = 0 \qquad d^2G > 0$$

$$\Delta G = 0 \qquad G_{min}$$

Đối với quá trình bất thuận nghịch T, P = const:

$\Delta G < 0$: quá trình tự xảy ra theo chiều giảm G

$$\begin{cases} \Delta G = 0 \\ G_{min} \end{cases} \text{ hay } \begin{cases} dG = 0 \\ d^2G > 0 \end{cases} \text{ quá trình đạt cân bằng} \qquad (2\text{-}15)$$

c/. Một vài tính chất của G

Từ (2-12) ta thấy G là một hàm trạng thái (vì giá trị của U, P, V, T và S chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ không phụ thuộc đường đi). Vì thế G cũng có những tính chất của hàm trạng thái giống như H. Chẳng hạn:

- Biến thiên thế đẳng áp của quá trình thuận ΔG_{th} bằng và ngược dấu với biến thiên thế đẳng áp quá trình nghịch ΔG_{ng}.

$$\Delta G_{th} = -\Delta G_{ng}$$

- Biến thiên đẳng áp của phản ứng ΔG (p/ứ) bằng tổng *biến thiên thế đẳng áp sinh* [1] ΔG_s của các chất cuối trừ đi tổng *biến thiên thế đẳng áp sinh* ΔG_s của các chất đầu.

$$\Delta G \text{ (p/ứ)} = \Sigma(n\Delta G_s)_c - \Sigma(n\Delta G_s)_d$$

Nếu hệ thực hiện một quá trình vô cùng bé thì thế đẳng áp của hệ biến thiên là dG:

[1] Định nghĩa thế đẳng áp sinh cũng tương tự như định nghĩa nhiệt sinh.

$$G = U + P.V - T.S$$

$$dG = d(U + P.V - T.S)$$

$$= dU + P.dV - T.dS - S.dT$$

Mà: $\delta q = T.dS = dU + \delta A$

$$T.dS = dU + P.dV + \delta A'_{max}$$

Nếu hệ không sinh công hữu ích $\delta A'_{max} = 0$

Ta có: $dG = - S.dT + V.dP$ (2-16)

Từ đó rút ra:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \quad (2\text{-}17)$$

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V \quad (2\text{-}18)$$

Ghi chú: Người ta còn gọi G là *năng lượng tự do*, vì theo định nghĩa ta có:

$$G = U + P.V - T.S$$

Mà: $H = U + P.V$

Nên: $G = H - T.S$

Nếu hệ thực hiện một quá trình đẳng nhiệt:

$$T = const$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2\text{-}19)$$

Hay: $\Delta H = \Delta G + T.\Delta S$

Trong quá trình đẳng nhiệt:

$$T.\Delta S = q \text{ (vì } \delta q = T.dS)$$

q là nhiệt lượng do hệ toả ra hay thu vào máy điều nhiệt để giữ cho nhiệt độ của hệ không đổi.

Vì: $\Delta G = - A'_{max}$

$$\Delta H = - A'_{max} + q$$

Từ phương trình này ta thấy: không phải toàn bộ năng lượng của hệ (entanpi) mà chỉ một phần có thể chuyển thành công. Phần năng lượng được giải phóng ra dưới dạng công chính là G. Vì thế G được gọi là "năng lượng tự do" còn đại lượng T.S được gọi là "năng lượng ràng buộc".

Thí dụ: Xác định chiều của phản ứng:

$$2FeO_{(r)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = Fe_2O_{3(r)}$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn: 298K và 1 atm.

Giải: Áp dụng (2 - 15) để tính ΔG phản ứng:

$$\Delta G\ (p/ứ) = \Delta G_{Fe_2O_3} - \left(2\Delta G_{FeO} + \frac{1}{2}\Delta G_{O_2}\right)$$

Tra bảng được ΔG sinh của các chất:

$\Delta G^o_{298}\ (Fe_2O_3) = -\ 710{,}278$ J/mol

$\Delta G^o_{298}\ (FeO) = -\ 256{,}652$ J/mol

$\Delta G^o_{298}\ (O_2) = 0$

Thay số:

$$\Delta G^o_{298}\ (p/ứ) = \Delta G^o_{298}\ (Fe_2O_3) - 2\,\Delta G^o_{298}\ (FeO)$$

$$= -\ 740{,}278 - 2.\ (-\ 256{,}652) = -\ 226{,}974\ J.$$

Phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải, tức là trong điều kiện 298K và 1 atm thì gỉ sắt ở dạng FeO sẽ tự chuyển dần thành dạng Fe_2O_3.

Thí dụ: Xác định biến thiên thế đẳng áp của quá trình bay hơi của H_2O lỏng ở điều kiện P = 1 atm và 298K.

Giải: Quá trình bay hơi của H_2O được biểu diễn:

$$H_2O\ (l) = H_2O\ (h)$$

Tra sổ tay hoá lý được ΔG sinh 298K và 1 atm của các chất:

$\Delta G^o_{298}(H_2O_{(l)}) = -118001{,}4$ J/mol

$\Delta G^o_{298}(H_2O_{(h)}) = -236964{,}2$ J/mol

Áp dụng (2-15):

$$\Delta G^{o}_{298} = \Delta G^{o}_{298}(H_2O_{(h)}) - \Delta G^{o}_{298}(H_2O_{(l)}) = -236964,2 - (-118001,4)$$

$$\Delta G^{o}_{298} = -118962,8 \text{ J}$$

$\Delta G^{o}_{298} < 0$, vậy ở 298K và 1 atm, quá trình bay hơi của nước là tự xảy ra.

(ii). Sự phụ thuộc của ΔG vào nhiệt độ

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến ΔG của quá trình. Việc tính ΔG ở một nhiệt độ bất kỳ là rất cần thiết vì nó giúp ta xác định chiều của quá trình tại một nhiệt độ bất kỳ.

Phương trình *Gibbs-Helmholtz* sẽ nêu lên mối quan hệ giữa ΔG và nhiệt độ T.

Phương trình *Gibbs-Helmholtz* được thiết lập như sau:

Ta đã biết: $G = H - T.S$

Và: $\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$

Nên: $G = H + T.\left(\frac{dG}{dT}\right)_P$

Xét một quá trình chuyển đẳng nhiệt hệ từ trạng thái 1 đến trạng thái 2:

$$G_1 = H_1 + T.\left(\frac{dG_1}{dT}\right)_P$$

$$G_2 = H_2 + T.\left(\frac{dG_2}{dT}\right)_P$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T.\left[\frac{d(G_2 - G_1)}{dT}\right]_P$$

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H + T.\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P} \qquad (2\text{-}20)$$

(2-20) là phương trình *Gibbs-Helmholtz*, nêu lên quan hệ giữa ΔG và T.

Để tích phân (2-20) một cách dễ dàng, ta biến đổi như sau:

$$T.\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P - \Delta G = -\Delta H$$

Chia hai vế cho T^2:

$$\frac{T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (2\text{-}21)$$

Vế trái của (2-21) có dạng đạo hàm bậc nhất $\frac{u}{v}$ với $u = \Delta G$ và $v = T$.

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{v.u' - u.v'}{v^2}$$

Hay: $$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)' = \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{T.\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P - \Delta G}{T^2}$$

Như vậy (2-21) trở thành:

$$\mathbf{\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}} \qquad (2\text{-}22)$$

Giải phương trình (2-22) bằng cách phân ly biến số và tích phân. Nếu hiệu ứng nhiệt của phản ứng không thay đổi với nhiệt độ $\Delta H = const$ (ở trường hợp này $\Delta C_p = 0$) thì:

$$\int_{\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_1}}^{\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_2}} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \qquad (2\text{-}23)$$

Trong đó, T_1 là nhiệt độ đã biết giá trị của ΔG_{T_1} hay $\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_1}$, T_2 là nhiệt độ cần tính ΔG_{T_2}:

Vậy: $$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_2} - \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_{T_1} = -\Delta H.\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} = \Delta H.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta G_{T_2} = T_2\left\{\frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} + \Delta H.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} \qquad (2\text{-}24)$$

Thông thường, hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc nhiệt độ $\Delta H = \varphi(T)$ có dạng như (1-18):

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta a_o.T + \frac{1}{2}\Delta a_1.T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1}$$

Thay (1-18) vào (2-22) và tích phân bất định:

$$\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int \frac{\Delta H}{T^2}.dT + J \qquad \text{(hằng số tích phân)}$$

$$= -\int \frac{\Delta H_o + \Delta a_o.T + \frac{1}{2}\Delta a_1.T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1}}{T^2}.dT + J$$

Tích phân từng số hạng một ta được:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H_o}{T} - \Delta a_o.\ln T - \frac{1}{2}\Delta a_1.T - \frac{1}{6}\Delta a_2.T^2 - \frac{1}{2}\Delta a_{-2}.T^{-2} + J$$

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H_o - \Delta a_o.T.\ln T - \frac{1}{2}\Delta a_1.T^2 - \frac{1}{6}\Delta a_2.T^3 -}$$

$$\mathbf{- \frac{1}{2}\Delta a_{-2}.T^{-1} + J.T} \qquad (2\text{-}25)$$

Nếu biết một giá trị của ΔG ở một nhiệt độ nào đó, chẳng hạn ΔG^o_{298} ở T = 298K thì ta sẽ xác định được hằng số tích phân J.

Thí dụ: Tính biến thiên thế đẳng áp ΔG^o_{600} ở 1atm và T = 600K của phản ứng:

$$2\,SO_3 = 2SO_2 + O_2$$

Biết hiệu ứng nhiệt và biến thiên thế đẳng áp của phản ứng ở 298K, 1 atm là:

$$\Delta H^o_{298}(p/ứ) = 195894,88\ J$$

$$\Delta G^o_{298}(p/ứ) = 140289,00\ J$$

Coi ΔH (p/ứ) trong khoảng nhiệt độ đó không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Giải: áp dụng (2-24) với: $T_1 = 298K$, $T_2 = 600K$

$$\Delta G_{600} = 600.\left\{\frac{\Delta G_{298}}{298} + \Delta H_{298}.\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{298}\right)\right\}$$

$$= 600.\left\{\frac{140289,00}{298} + 195894,88.\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{298}\right)\right\}$$

$$= 600.(470,7 - 331,06)$$

$$\Delta G_{600} = 83781 \text{ J}$$

ΔG^{o}_{298} (p/ứ) và ΔG^{o}_{600} (p/ứ) đều dương, vậy ở nhiệt độ 298K và 600K phản ứng phân ly SO_3 không thể tự xảy ra.

Thí dụ: Tìm phương trình biểu diễn sự phụ thuộc ΔG vào nhiệt độ của phản ứng:

$$CH_4 = C^{\cdot} + 2H_2$$

Biết:

$$\Delta H^{o}_{298}(\text{p/ứ}) = 74817,57 \text{ J}$$

$$\Delta G^{o}_{298}(\text{p/ứ}) = 50793,76 \text{ J}$$

Nhiệt dung thực đẳng áp của các chất:

$$C_P(C) = 11,18 + 10,9.10^{-3}.T - 4,88.10^{5}.T^{-2} \text{ (J/mol.độ)}$$

$$C_P(H_2) = 27,25 + 3,39.10^{-3}.T \text{ (J/mol.độ)}$$

$$C_P(CH_4) = 22,30 + 48,1.10^{-3}.T \text{ (J/mol.độ)}$$

Giải: Để tìm hàm $\Delta G = \varphi(T)$ ta tích phân bất định (2-22):

$$\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int \frac{\Delta H}{T^2}.dT + J$$

Kết quả tích phân được như (2-25):

$$\Delta G_T = \Delta H_o - \Delta a_o.T.\ln T - \frac{1}{2}\Delta a_1.T^2 - \frac{1}{6}\Delta a_2.T^3 - \frac{1}{2}\Delta a_{-2}.T^{-1} + J.T$$

Bây giờ ta tính:

$$\Delta a_o = 11,18 + 2.27,25 - 22,30 = 43,38$$

$$\Delta a_1 = (10,9 + 2.3,39 - 48,1).10^{-3} = -30,42.10^{-3}$$

$$\Delta a_2 = 0$$

$$\Delta a_{-2} = -4,88.10^{5}$$

Thay các giá trị hằng số Δa_o, Δa_1, Δa_{-2} vào (2-25), ta có:

$$\Delta G_T = \Delta H_o - 43,38.T.\ln T + 15,21.10^{-3}.T^2 + 2,44.10^{5}.T^{-1} + J.T$$

Muốn tính ΔH_o ta phải dựa vào kết quả tích phân phương trình *Kirchhoff* như ở (1-18):

$$\Delta H_T = \Delta H_o + \Delta a_o.T + \frac{1}{2}\Delta a_1.T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_o + 43,38.T - 15,21.10^{-3}.T^2 + 4,88.10^5.T^{-1}$$

Thay giá trị ΔH^o_{298}(p/ứ) và T = 298K vào (1-18) ta được:

$$74847,57 = \Delta H_o + 43,38 \times 298 - 15,21.10^{-3} \times 298^2 + 4,88.10^5 \times 298^{-1}$$

Tính ra:

$$\Delta H_o = 61767,69 \text{ J}$$

Bây giờ chúng ta tính hằng số tích phân J.

Thay giá trị ΔG^o_{298}(p/ứ) đã cho và T = 298K, ta sẽ tính được J:

$$50793,76 = 61767,69 - 43,38.298.2,303.\ln 298 + 15,21.10^{-3}.298^2 +$$

$$+ 2,44.10^5.298^{-1} + J.298$$

$$J.298 = 50793 - 61767,69 + 7355,99 - 1320,28 - 819$$

$$J = \frac{60442,02}{298} = 202,82$$

Vậy:

$$\Delta G_T = 61767,69 - 43,38.T.\ln T + 15,21.10^{-3}.T^2 + 2,44.10^5.T^{-1} + 202,82\ T$$

Tóm lại, để giải bài tập này ta cần xác định hai hằng số tích phân: ΔH_o và J.

- Tính ΔH_o nhờ biết giá trị ΔH^o_{298}(p/ứ) ở T = 298K và áp dụng phương trình (1-18).
- Tính J nhờ biết giá trị ΔG^o_{298}(p/ứ) ở T = 298K và áp dụng phương trình (2-25).

Có thể dùng ΔG và ΔH của phản ứng tại một nhiệt độ bất kỳ nào đó cũng được, nhưng thường lấy ở T = 298K vì ΔG^o_{298}(p/ứ) và ΔH^o_{298}(p/ứ) có thể tính được từ sổ tay.

Để xác định ΔG của phản ứng tại một nhiệt độ nào đó người ta thường dùng công thức tính ΔG (p/ứ) của *Svartxman - TemKin* như sau:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T.\Delta S_{298} - T(\Delta a_o.M_o + \Delta a_1.M_1 +$$

$$+ \Delta a_2.M_2 + \Delta a_{-2}.M_{-2}) \qquad (2\text{-}26)$$

trong đó:

ΔH_{298}: hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở T = 298K;

ΔS_{298}: biến thiên entropi của phản ứng ở T = 298K;

M_o, M_1, M_2, M_{-2}: là những số đã tính sẵn và ghi thành bảng (sổ tay hoá lý). Các giá trị của M_o, M_1, M_2, M_{-2} chỉ phụ thuộc nhiệt độ (không phụ thuộc bản chất phản ứng).

Công thức *Svartxman - TemKin* được thiết lập bằng cách tích phân (2-23) với điều kiện T_2 = T và T_1 = 298K.

Thí dụ: Tính ΔG^o_{1000} ở 1000K của phản ứng:

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$$ theo công thức *Svartxman - TemKin.*

Giải: Để áp dụng công thức (2-26) trước hết cần tra bảng tìm các số liệu:

$\Delta H^o_{298} = -16190$ J/mol

$S^o_{298}(NH_3) = 192,50$ (J/mol.độ)

$S^o_{298}(H_2) = 130,60$ (J/mol.độ)

$S^o_{298}(N_2) = 191,5$ (J/mol.độ)

$C_p(NH_3) = 29,86 + 25,48.10^{-3}.T - 1,67.10^5.T^{-2}$ (J/mol.độ)

$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26.10^{-3}.T + 0,50.10^5.T^{-2}$ (J/mol.độ)

$C_p(N_2) = 27,87 + 4,27.10^{-3}.T$ (J/mol.độ)

Ở 1000K:

$M_o = 0,5088$ $\quad$ $M_1 = 0,2463.10^3$

$M_2 = 0,1134.10^6$ $\quad$ $M_{-2} = 0,2783.10^{-5}$

Tính: ΔH^o_{298}(p/ứ) và ΔS^o_{298}(p/ứ):

$$\Delta H^o_{298}(\text{p/ứ}) = \Delta H^o_{298}(NH_3) = -46190$$

$$\Delta S^o_{298}(\text{p/ứ}) = \Delta S^o_{298}(NH_3) - \left[\frac{1}{2}\Delta S^o_{298}(N_2) + \frac{3}{2}\Delta S^o_{298}(H_2)\right]$$

$$= 192,50 - \left[\frac{1}{2}.191,5 + \frac{3}{2}.130,60\right]$$

$$\Delta S^{o}_{298}(p/ứ) = -99,50$$

$$\Delta a_{o} = 29,8 - \left(\frac{1}{2}.27,87 + \frac{3}{2}.27,28\right) = -25,055$$

$$\Delta a_{1} = \left(25,48 - \frac{1}{2}.4,27 - \frac{3}{2}.3,26\right).10^{-3} = 18,4555.10^{-3}$$

$$\Delta a_{2} = 0$$

$$\Delta a_{-2} = \left(-1,67 - \frac{3}{2}.0,50\right).10^{5} = -2,42.10^{5}$$

Thay các giá trị tính được vào (2-26):

$$\Delta G^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{298} - T.\Delta S^{o}_{298} - T.(\Delta a_{o}.M_{o} + \Delta a_{1}.M_{1} + \Delta a_{2}.M_{2} + \Delta a_{-2}.M_{-2})$$

$$\Delta G^{o}_{1000} = -46190 - 10^{3}.(-99,5) - 10^{3}.(-25,055.\times 0,5088 -$$

$$- 18,4555.10^{-3} \times 0,2463.10^{3} . -2,42.10^{5} \times 0,2783.10^{-5})$$

$$\Delta G^{o}_{1000} = 2,42.10^{5}\ J$$

Ở 1000K phản ứng tổng hợp amoniac không tự xảy ra được mà amoniac tự phân ly thành nitơ và hydro.

(iii). Sự phụ thuộc của thế đẳng áp vào áp suất

Thế đẳng áp của một chất phụ thuộc vào áp suất theo biểu thức (2-18):

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_{T} = V$$

Như vậy, trong điều kiện đẳng nhiệt ta có:

$$dG = V.dP \qquad (2\text{-}18')$$

Tích phân (2-18') ta sẽ tìm được quan hệ hàm số giữa G và P.

Nếu hệ là khí lý tưởng thì phương trình trạng thái khí là:

$$P.V = R.T$$

Hay: $$V = \frac{R.T}{P}$$

Thay giá trị V vào (2-18') ta được:

$$dG = R.T.\frac{dP}{P}$$

Tích phân bất định phương trình đó:

$$\int dG = \int R.T.\frac{dP}{P} + const \text{ (hằng số tích phân)}$$

$$G = R.T.\ln P + const$$

Nếu P = 1 atm thì const = G^o: thế đẳng áp của 1 mol khí lý tưởng ở áp suất P = 1 atm.

$$G_i = G_i^o + R.T.\ln P_i \qquad (2\text{-}27)$$

Nếu hệ là khí thực thì việc tích phân (2-18') khó khăn hơn vì các phương trình trạng thái khí thực đều có dạng phức tạp. Thí dụ: như phương trình *Van der Walls*:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right).(V - b) = R.T$$

trong đó: a, b là những hằng số đặc trưng cho từng khí, hay như phương trình *Berthelot*:

$$P.V = R.T.\left[1 + \frac{9}{128}.\frac{P}{P_c}.\frac{T_c}{T}.\left(1 - 6.\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

trong đó:

T_c: nhiệt độ tới hạn của khí;

P_c: áp suất tới hạn của khí.

Ngoài ra còn có nhiều dạng phương trình phức tạp khác.

Vì tích phân $\int V.dP$ khó thực hiện nên để thuận tiện hơn, *Lewis* đã đề nghị giữ nguyên dạng của biểu thức (2-27) cho khí thực nhưng phải thay áp suất P bằng một đại lượng khác gọi là fugat, kí hiệu là f. Điều đó có nghĩa là xem hệ khí thực như hệ khí lý tưởng (vì dạng của biểu thức (2-27) là của hệ khí lý tưởng) nhưng với điều kiện là phải hiệu chỉnh áp suất thực tế P của hệ đó về áp suất có giá trị bằng f.

Sự sai khác giữa áp suất thực tế P và fugat f của hệ khí thực được đặc trưng bởi *hệ số fugat* γ.

$$\gamma = \frac{f}{P} \qquad (2\text{-}28)$$

Đối với hệ khí lý tưởng thì fugat chính là áp suất nên $\gamma = 1$, còn đối với khí thực thì $\gamma \neq 1$.

Trong điều kiện áp suất rất bé ($P \to 0$) khoảng cách giữa các phân tử khí rất xa nhau, hệ khí thực được xem như hệ khí lý tưởng, do đó:

$$\lim_{P \to 0} \frac{f}{P} = 1 \qquad (2\text{-}29)$$

Như vậy, muốn xác định fugat thì phải biết γ. Có nhiều cách xác định γ. Chẳng hạn, tính γ theo phương pháp "nguyên lý tương ứng". Theo phương pháp này thì người ta cho rằng γ là hàm của nhiệt độ rút gọn θ và áp suất rút gọn π của chất khí:

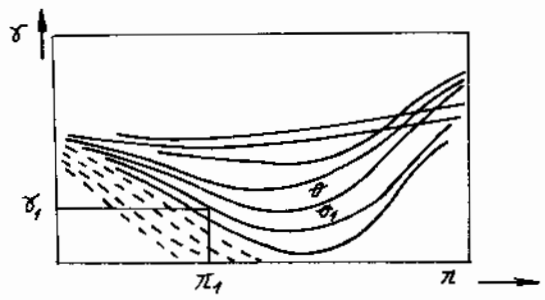
$$\gamma = f(\pi, \theta)$$

Biết được nhiệt độ tới hạn T_c và áp suất tới hạn P_c ta sẽ tính được nhiệt độ rút gọn và áp suất rút gọn tại P và T:

$$\theta = \frac{T}{T_c} \qquad \pi = \frac{P}{P_c}$$

Biết π, θ sẽ tìm được γ theo công thức cho sẵn, hay tra bởi đồ thị ở các sổ tay. Hình 2-6 nêu lên quan hệ giữa π, θ, γ (vẽ không theo tỉ lệ xích).

Giả sử biết π_1, θ_1 thì sẽ suy ra γ_1 (như hình vẽ).



Hình 2-6. Sự phụ thuộc của hệ số fugat vào áp suất và nhiệt độ rút gọn $\gamma = f(\pi, \theta)$

2.2.2. Thế đẳng tích

Ngoài quá trình đẳng nhiệt - đẳng áp chúng ta còn gặp quá trình đẳng nhiệt đẳng tích. Chẳng hạn, các phản ứng xảy ra trong bom nhiệt lượng kế, trong dung dịch, v.v... là những quá trình đẳng nhiệt - đẳng tích.

Để xét chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình đẳng nhiệt - đẳng tích chúng ta có hàm F gọi là thế đẳng nhiệt đẳng tích hay gọi tắt là *thế đẳng tích*. Cáchthiết lập hàm này cũng giống như hàm G.

Ta đã biết:

$$\delta A' \leq T.dS - dU - P.dV$$

Nếu hệ đẳng nhiệt - đẳng tích: T, V = const thì:

$$\delta A' \leq -d(U - T.S)$$

Đặt: $U - T.S = F$ (2-30)

F cũng là một hàm trạng thái:

$$dF = dU - T.dS - S.dT$$

$$\delta q = dU + P.dV = T.dS$$

Nên: $dF = -S.dT - P.dV$ (2-31)

Do đó: $\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -P$ (2-32)

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S \quad (2\text{-}33)$$

Tương tự như G, F cũng được dùng làm tiêu chuẩn tự xảy ra và cân bằng của quá trình:

Suy ra từ bất đẳng thức: $\delta A' \leq dF$, đối với các quá trình bất thuận nghịch T, V = const:

$\Delta F < 0$ quá trình tự xảy ra theo chiều giảm F

$\begin{cases} \Delta F = 0 \\ F_{min} \end{cases}$ hay $\begin{cases} dF = 0 \\ d^2F > 0 \end{cases}$ quá trình đạt đến cân bằng

ΔF phụ thuộc nhiệt độ như sau:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta F}{T}\right) = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad (2\text{-}34)$$

trong đó: ΔU là hiệu ứng nhiệt đẳng tích.

Quan hệ giữa F và P trong điều kiện đẳng nhiệt cũng tương tự như G:

$$F = F^{o} + R.T.\ln P \qquad (2\text{-}35)$$

Ghi chú: Mọi tính chất của F được suy ra tương tự như đã thực hiện với G.

2.2.3. Thế hoá học

Đối với những hệ chỉ gồm một chất nguyên chất thì thế đẳng áp của hệ là hàm của áp suất và nhiệt độ:

$$G = f(P,T)$$

Đối với những hệ gồm nhiều chất thế đẳng áp của hệ là hàm của áp suất, nhiệt độ và thành phần:

$$G = f(P,T,n_1,n_2,...,n_i)$$

n_1, n_2,..., n_i: là số mol chất thứ 1, 2,...,i trong hệ.

Khi hệ thực hiện một quá trình vô cùng bé thì thế đẳng áp của hệ biến thiên từ G → G + dG.

$$dG = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T,n_1,n_2,...,n_i} dP + \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,n_1,n_2,...,n_i} dT + \left(\frac{dG}{dn_1}\right)_{T,P,n_2,...,n_i} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{dG}{dn_2}\right)_{T,P,n_1,...,n_i} dn_2 + ... + \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_1,n_2,...,n_{i-1}} dn_i$$

Hay: $$dG = -S.dT + V.dP + \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)} dn_i \qquad (2\text{-}36)$$

Đại lượng $\left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$ được gọi là thế đẳng áp mol riêng phần hay *thế hoá học*, ký hiệu bằng chữ μ.

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)} \qquad (2\text{-}37)$$

Từ (2-37) ta định nghĩa thế hoá học như sau:

Thế hoá học μ_i của chất i là biến thiên thế đẳng áp của hệ khi có biến thiên một mol chất i trong điều kiện giữ nguyên áp suất, nhiệt độ và thành phần của hệ.

Trong điều kiện đẳng nhiệt - đẳng áp (2-36) trở thành:

$$dG = \sum_{1}^{i} \mu_i . dn_i \qquad (2\text{-}38)$$

Để tìm thế đẳng áp của hệ biểu diễn qua thế hoá, chúng ta tích phân phương trình (2-38) trong điều kiện thêm vào hệ những lượng mới có thành phần như hệ ban đầu. Làm như vậy thì chỉ có số mol các chất trong hệ biến thiên còn thành phần của hệ và do đó thế hoá các chất trong hệ đều không thay đổi, μ_i = const.

Vậy: $G = \sum_{1}^{i} \mu_i . n_i + C$, C là hằng số tích phân.

Khi $n_1, n_2, ..., n_i = 0$ thì C = 0:

$$G = \sum_{1}^{i} \mu_i . n_i \qquad (2\text{-}39)$$

Nghĩa là, thế đẳng áp của một hệ gồm nhiều chất bằng tổng thế hoá của các chất nhân với số mol mỗi chất tương ứng.

Nếu hệ chỉ là một chất nguyên chất i:

$$G_i = \mu_i . n_i \qquad (2\text{-}40)$$

Khi $n_i = 1$, $G = \mu_i$, mà chúng ta đã biết thế đẳng áp liên hệ với áp suất bởi công thức (2-27). Do đó;

$G_i = G_i^o + R.T.\ln P_i$: đối với 1 mol khí lý tưởng

$G_i = G_i^o + R.T.\ln f_i$: đối với 1 mol khí thực.

Do đó:

$$\left.\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^o + R.T.\ln P_i \\ \mu_i &= \mu_i^{o,f} + R.T.\ln f_i \end{aligned}\right\} \qquad (2\text{-}41)$$

Phương trình (2-38) còn cho ta biết điều kiện tự xảy ra và cân bằng của quá trình chuyển chất trong hệ.

Khi $dG < 0$ thì $\sum_{1}^{i} \mu_i . dn_i < 0$: quá trình tự xảy ra.

Khi $dG = 0$ thì $\sum_{1}^{i} \mu_i . dn_i = 0$: quá trình đạt đến cân bằng.

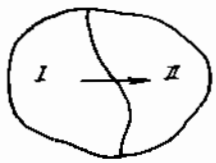
Bây giờ ta hãy xét cụ thể cho quá trình chuyển pha và phản ứng hoá học.

Giả sử có quá trình chuyển chất từ pha I sang pha II trong điều kiện T, P = const (hình 2-7). Biến thiên thế đẳng áp của pha I là:

$$dG_I = \mu_1^I . dn_1$$

Biến thiên thế đẳng áp của pha II là:

$$dG_{II} = \mu_1^{II} . dn_2$$



Hình 2-7. Sơ đồ chuyển chất từ pha I sang pha II.

trong đó:

μ_i^I : thế hoá của chất i trong pha I;

μ_i^{II} : thế hoá của chất i trong pha II;

dn_1: biến thiên số mol chất trong pha I, $dn_1 < 0$;

dn_2: biến thiên số mol chất trong pha II, $dn_2 > 0$.

Biến thiên thế đẳng áp của hệ:

$$dG = dG_I + dG_{II} = \mu_i^I . dn_1 + \mu_1^{II} . dn_2$$

Vì chất chuyển từ pha I sang pha II nên:

$$dn_1 = -dn_2$$

Do đó:

$$dG = \mu_i^I . dn_1 - \mu_1^{II} . dn_1 = dn_1 . (\mu_i^I - \mu_1^{II})$$

Quá trình chuyển chất từ pha I sang pha II nếu là tự xảy ra thì:

$$dG < 0 \text{ hay } dn_1 . (\mu_i^I - \mu_1^{II}) < 0$$

Mà: $dn_1 < 0$

Nên: $(\mu_i^I - \mu_1^{II}) > 0$

$$\mu_i^I > \mu_1^{II} \qquad (2\text{-}42)$$

Khi cân bằng, dG = 0 nên:

$$dn_i.(\mu_i^I - \mu_i^{II}) = 0$$

Mà: $dn_i = 0$

Nên: $(\mu_i^I - \mu_i^{II}) = 0$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \qquad (2\text{-}42')$$

Như thế, *chất sẽ chuyển từ pha I sang pha II nếu thế hoá của nó ở pha I lớn hơn pha II và sẽ đạt trạng thái cân bằng khi thế hoá của chúng ở hai pha như nhau.*

Nếu ta có phản ứng hoá học:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

Biến thiên thế đẳng áp của phản ứng:

$$\Delta G\ (p/ứ) = G_c - G_d$$

Theo (2-39) thì:

$$G_c = g.\mu_G + d.\mu_D + ...$$

$$G_d = a.\mu_A + b.\mu_B + ...$$

Vậy: $\Delta G\ (p/ứ) = (g.\mu_G + d.\mu_D + ...) - (a.\mu_A + b.\mu_B + ...)$

Khi $\Delta G\ (p/ứ) < 0$, phản ứng tự xảy ra theo chiều từ trái sang phải.

$$(g.\mu_G + d.\mu_D + ...) - (a.\mu_A + b.\mu_B + ...) < 0$$

Vậy: $a.\mu_A + b.\mu_B + ... > g.\mu_G + d.\mu_D + ...$

Khi $\Delta G\ (p/ứ) = 0$, phản ứng đạt cân bằng:

$$a.\mu_A + b.\mu_B + ... = g.\mu_G + d.\mu_D + ...$$

Như thế, *phản ứng hóa học tự xảy ra khi tổng thế hóa các chất đầu lớn hơn tổng thế hóa các chất cuối, khi cân bằng thì tổng thế hoá các chất đầu và cuối bằng nhau.*

Qua sự phân tích về điều kiện tự xảy ra và cân bằng của quá trình chuyển pha và phản ứng hoá học ta thấy rằng thế hoá là "lực hoá học" chuyển chất từ "miền" có thế hoá cao đến "miền" có thế hoá thấp giống như: "lực điện", "lực hấp dẫn" trong khái niệm điện thế, thế năng, v.v...

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa quá trình thuận nghịch nhiệt động học và nêu thí dụ.

2. Phát biểu nguyên lý thứ hai và thành lập biểu thức toán của nó.

3. Nêu điều kiện xảy ra và cân bằng của các quá trình trong hệ cô lập. Giải thích các điều kiện đó.

4. Phát biểu định đề *Planck* và trình bày cách tính entropi tuyệt đối của một chất.

5. Trình bày mối liên hệ giữa entropi và độ trật tự của hệ. Từ đó suy ra dấu của biến thiên entropi trong các quá trình bay hơi, ngưng tụ, nóng chảy, kết tinh (đẳng nhiệt) của chất nguyên chất.

6. Thiết lập biểu thức định nghĩa của thế đẳng áp G. Vì sao người ta còn gọi G là năng lượng tự do.

7. Nêu điều kiện tự xảy ra và cân bằng của các quá trình trong hệ đẳng nhiệt, đẳng áp.

8. Chứng minh biểu thức $\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$ và $\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$.

9. Thiết lập phương trình *Gibbs-Helmholtz* và cách giải phương trình đó.

10. Thiết lập biểu thức thế đẳng áp của 1 mol khí lý tưởng: $G_i = G_i^\circ + R.T.\ln P_i$.

11. Fugat là gì?

12. So sánh định nghĩa và các tính chất của F và G.

13. Định nghĩa về thế hoá học. Chứng minh biểu thức:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R.T.\ln P_i$$

14. Nêu điều kiện tự xảy ra và cân bằng của quá trình chuyển pha, phản ứng hoá học viết theo thế hoá (P, T = const).

Bài tập

1. Tính entropi của Fe-β ở 755°C biết rằng:

S°_{298} (Fe-α) = 27,08 J/ngtg.độ

C_P (Fe-α) = 17,26 + 26,668.10^{-3}.T J/ngtg.độ

Đáp số: 69,39 J/ngtg.độ

2. Tính ΔG^o_{298} phản ứng của các phản ứng:

   a) $2CO_2 = 2CO + O_2$

   b) $CO + H_2O\ (k) = CO_2 + H_2$

   c) $2HI\ (k) = H_2 + I_2\ (k)$

   d) $NH_3 + HCl = NH_4Cl$

   Nhận xét về chiều của các phản ứng đó trong điều kiện tiêu chuẩn.

   Đáp số: a) 514576,2 J

   b) - 28631,112 J

   c) 16743,16 J

   d) - 91985,24 J

3. Tính ΔG^o_{1000} của quá trình thăng hoa vàng:

   $Au\ (r) = Au\ (k)$

   Biết: $C_{P,k}$ (Au) = 20,920 J/mol.độ

   $C_{P,r}$ (Au) = 23,47 + 6,025.10^{-3}.T J/mol.độ

   Hiệu ứng nhiệt và biến thiên thế đẳng áp của quá trình là:

   ΔH^o_{298} = 3,78,290 KJ

   ΔG^o_{298} = 338,580 KJ

   Đáp số: 243868,62 J

4. Đối với phản ứng:

   $FeCO_3 = FeO + CO_2$

   $\Delta G^o_T = 7800 - 59,4.T.\ln T - 25,4.T + 34,5.10^{-3}.T^2$

   Tính ΔH^o_{298} và ΔS^o_{298} của phản ứng ?

Đáp số: $\Delta H^o_{298} = 179$ J

$\Delta S^o_{298} = 82,70$ J

5. Tìm phương trình biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến ΔG^o_T của phản ứng:

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$$

Biết: $\Delta H^o_{298}(p/ứ) = -91834,6$ J

$\Delta G^o_{298}(p/ứ) = -95053,20$ J

$C_p(H_2) = 26,67 + 1,51.10^{-3}.T$

$C_p(Cl_2) = 32,93 + 4,98.10^{-3}.T$

$C_p(HCl) = 27,71 + 3,803.10^{-3}.T$

Đáp số: $-91236,56 + 2,09.T\ln T -$

$-29,4.10^{-5}T^2 - 24,63T$

CHƯƠNG **3**

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

3.1. CÂN BẰNG HOÁ HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ

3.1.1. Khái niệm về cân bằng hoá học

Cũng như mọi quá trình tự nhiên khác, phản ứng hoá học xảy ra theo một chiều nào đó và cuối cùng sẽ đạt đến trạng thái cân bằng. Chẳng hạn ta có phản ứng:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

Phản ứng do A tác dụng với B... để tạo ra G, D... gọi là *phản ứng thuận*, có vận tốc $\vec{v}$. Phản ứng giữa D và G để tạo ra A, B... gọi là *phản ứng nghịch*, có vận tốc $\overleftarrow{v}$. Khi vận tốc phản ứng thuận bằng vận tốc nghịch: $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ thì phản ứng đạt đến trạng thái *cân bằng hoá học*: về nguyên tắc, mọi phản ứng hoá học đều là hai chiều. Tuy nhiên, nếu vận tốc của một chiều nào đó lớn hơn hẳn vận tốc của chiều kia thì phản ứng được xem là 1 chiều.

Tuỳ theo cách tiến hành mà một phản ứng hoá học có thể là một quá trình thuận nghịch nhiệt động học hay bất thuận nghịch nhiệt động học.

Các phản ứng hoá học thường là các quá trình bất thuận nghịch và chúng xảy ra với tốc độ đáng kể. Trong điều kiện đẳng nhiệt - đẳng áp (T, P = const), nếu ΔG (p/ứ) < 0 thì phản ứng tự xảy ra; ΔG (p/ứ) = 0 phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng hoá học.

Cân bằng hoá học có các tính chất:

- Không thay đổi theo thời gian nếu các điều kiện bên ngoài giữ nguyên.

– Có tính linh động, nghĩa là dưới tác dụng của các thông số bên ngoài, cân bằng sẽ chuyển dịch, nếu ngừng tác dụng thì cân bằng trở về vị trí cũ.

– Có tính chất động, nghĩa là ở trạng thái cân bằng các thông số của hệ tuy không đổi theo thời gian nhưng luôn luôn có phản ứng giữa các chất đầu để tạo thành chất cuối và ngược lại. Hai phản ứng đó có vận tốc như nhau.

– Cân bằng hoá học có thể xác lập theo hai chiều: chiều thuận và chiều nghịch.

3.1.2. Sự liên hệ giữa hằng số cân bằng hoá học và biến thiên thế đẳng áp của phản ứng

Những phản ứng có các chất tham gia đều ở trạng thái khí hay dung dịch ... là các phản ứng đồng thể.

Hằng số cân bằng và biến thiên thế đẳng áp phản ứng liên hệ với nhau bởi *phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff.*

Trước hết ta thiết lập phương trình đẳng nhiệt *Van't Hoff* cho phản ứng khí lý tưởng.

Xét phản ứng:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

Trong đó A, B, G, D... đều là các chất khí lý tưởng

Trong điều kiện T, P = const:

$$\Delta G(p/ứ) = G_c - G_đ$$

Theo (2-39): $G = \sum_i^i n_i.\mu_i$

Thì: $\Delta G\ (p/ứ) = (g.\mu_G + d.\mu_D + ...) - (a.\mu_A + b.\mu_B + ...)$

Mặt khác ta biết rằng :

$$\mu_i = \mu_i^o + R.T.\ln P_i$$

Nên:

$$\Delta G(p/ư) = [g.(\mu_G^o + R.T.\ln P_G) + d.(\mu_B^o + R.T.\ln P_D) + ...] - [a.(\mu_A^o + R.T.\ln P_A) + b.(\mu_B^o + R.T.\ln P_B) + ...]$$

$$= \left(g.\mu_G^o + d.\mu_D^o + ...\right) - \left(a.\mu_A^o + b.\mu_B^o + ...\right) + R.T.\ln \frac{P_G^g.P_D^d...}{P_A^a.P_B^b...}$$

Đặt: $\Delta G^o(p/ứ) = \left(g.\mu_G^o + d.\mu_D^o + ...\right) - \left(a.\mu_A^o + b.\mu_B^o + ...\right)$

Ta có:

$$\Delta G\ (p/ứ) = \Delta G^o(p/ứ) + R.T.\ln \frac{P_G^g.P_D^d...}{P_A^a.P_B^b...} \qquad (3\text{-}1)$$

(3-1) là phương trình đẳng nhiệt *Van't Hoff*.

Khi áp suất các chất:

$P_A = P_B = P_G = P_D = ... = 1$ atm thì $\Delta G\ (p/ứ) = \Delta G^o(p/ứ)$.

Vậy, ΔG^o (p/ứ) là biến thiên thế đẳng áp phản ứng trong điều kiện áp suất các khí tham gia đều bằng 1 atm.

Khi đạt đến trạng thái cân bằng (cb):

$$\Delta G\ (p/ứ) = 0$$

Nên: $$\Delta G^o(p/ứ) + R.T.\ln\left(\frac{P_G^g.P_D^d...}{P_A^a.P_B^b...}\right)_{cb} = 0$$

Hay: $$\Delta G^o(p/ứ) = -R.T.\ln\left(\frac{P_G^g.P_D^d...}{P_A^a.P_B^b...}\right)_{cb}$$

Như ta đã biết, đại lượng $\left(\frac{P_G^g.P_D^d...}{P_A^a.P_B^b...}\right)_{cb}$ là hằng số cân bằng K_p của phản ứng:

Vậy: $$\Delta G^o(p/ứ) = -RT.\ln K_p \qquad (3\text{-}2)$$

Đối với mỗi phản ứng, ΔG^o (p/ứ) là hàm của nhiệt độ T nên K_p cũng là hàm của T: $K_p = \xi(T)$

Nhận xét: từ (3-2) ta thấy:

- Nếu: $\Delta G^o(p/ứ) << 0$ thì:

$$-R.T.\ln K_p << 0$$

$$-\ln K_p << 0$$

- $\ln K_p << \ln 1$

$K_p >> 1$

Nghĩa là, phản ứng tự xảy ra theo chiều từ trái sang phải.

Do đó khi thấy K_p lớn hơn 1 rất nhiều ta không cần tính giá trị ΔG (p/ứ) mà vẫn biết được chiều của phản ứng tự xảy ra từ trái sang phải.

- Ngược lại nếu: ΔG^o (p/ứ) >> 0

$K_p << 1$

Ta sẽ đoán biết ngay chiều phản ứng là ngược lại - từ phải sang trái.

Thí dụ: Tính hằng số cân bằng của phản ứng, $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ ở điều kiện tiêu chuẩn.

Giải: Tra sổ tay hoá lý ta có:

$\Delta G^o_{298}(HCl) = -95265,496$ J/mol

$\Delta G^o_{298}(Cl_2) = 0$

$\Delta G^o_{298}(H_2) = 0$

ΔG (p/ứ) $= 2\Delta G^o_{298}(HCl) = 2\ (-92565,496)$ J/mol

Áp dụng (3-2) ta có:

$$\log K_{P,298} = -\frac{\Delta G^o_{298}(p/ư)}{2,303.R.T} = -\frac{\Delta G^o_{298}(p/ư)}{2,303.298.8,31} = -\frac{29.5265,196}{19,11.298} = 33,41$$

$K_{P,298} = 2,57.10^{33}$

$K_{P,298} >> 1$ do đó phản ứng giữa H_2 và Cl_2 để tạo ra HCl là hoàn toàn.

3.1.3. Tính toán thành phần hỗn hợp cân bằng

Muốn tính thành phần hỗn hợp cân bằng cần biết hai điều kiện:

1. Hằng số cân bằng K_p của phản ứng.

2. Thành phần hỗn hợp ban đầu.

Hằng số cân bằng K_p được xác định từ phương trình (3-2) nếu biết ΔG^o (p/ứ). Thành phần hỗn hợp ban đầu đã cho biết.

Hằng số cân bằng thường được biểu diễn qua áp suất riêng phần, nồng độ, số mol các chất tham gia phản ứng ... chẳng hạn, có phản ứng:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

Ở phần trên ta đã biểu diễn hằng số cân bằng qua áp suất riêng phần là:

$$K_P = \frac{P_G^g . P_D^d ...}{P_A^a . P_B^b ...}$$

Bây giờ ta biểu diễn qua nồng độ C_i (mol/l), nồng độ phân tử phần N_i và số mol n_i các chất như sau:

$$K_C = \frac{C_G^g . C_D^d ...}{C_A^a C_B^b ...}, K_N = \frac{N_G^g . N_D^d ...}{N_A^a . N_B^b ...}, K_n = \frac{n_G^g . n_D^d ...}{n_A^a . n_B^b ...}$$

Giữa K_P, K_N, K_C, K_n có liên hệ như sau:

Ta biết, đối với khí lý tưởng:

$$P_i . V = n_i . R . T$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} . R . T = C_i . R . T$$

Thay P_i vào biểu thức K_P ta được:

$$K_P = \frac{(C_G . R . T)^g . (C_D . R . T)^d ...}{(C_A . R . T)^a . (C_B . R . T)^b ...} = \frac{C_G^g . C_D^d ...}{C_A^a . C_B^b ...} . (R . T)^{[(g+d+...)-(a+b+...)]}$$

Đặt: $\Delta n = (g + d + ...) - (a + b + ...)$

Ta có: $K_P = K_C (R . T)^{\Delta n}$ (3-3)

Mặt khác ta thấy: áp suất của khí tỷ lệ với số tiểu phân trong hệ (định luật *Dalton*) nên:

$$\frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{P_i}{P}$$

trong đó:

n_i: số mol chất i;

Σn_i: tổng số mol các chất trong hệ;

P_i: áp suất riêng phần các chất i.

P: áp suất chung của hệ

Vậy: $$P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}.P \qquad (3\text{-}4)$$

Thay giá trị vừa tính được vào biểu thức K_p.

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_G}{\Sigma n_i}.P\right)^g.\left(\frac{n_D}{\Sigma n_i}.P\right)^d \cdots}{\left(\frac{n_A}{\Sigma n_i}.P\right)^g.\left(\frac{n_B}{\Sigma n_i}.P\right)^b \cdots} = \frac{n_G^g.n_D^d}{n_A^a.n_B^b}.\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_n.\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta n} \qquad (3\text{-}5)$$

Nếu gọi tỷ số $\frac{n_i}{\Sigma n_i}$ là nồng độ phân tử phần (mol phần) N_i thì (3-4) có dạng:

$$P_i = N_i.P$$

Thay vào biểu thức K_p ta được:

$$K_p = \frac{(N_G.P)^g.(N_D.P)^d \cdots}{(N_A.P)^a.(N_B.P)^b \cdots} = \frac{N_G^g.N_D^d \cdots}{N_A^a.N_B^b \cdots}.P^{\Delta n}$$

$$K_p = K_N.P^{\Delta n} \qquad (3\text{-}6)$$

Kết hợp (3-3), (3-5) và (3-6) ta tìm được mối liên hệ giữa các cách biểu diễn hằng số cân bằng:

$$K_p = K_C.(R.T)^{\Delta n} = K_n.\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta n} = K_N.P^{\Delta n} \qquad (3\text{-}7)$$

Nếu $\Delta n = 0$ thì $K_p = K_C = K_n = K_N$

Vài thí dụ về tính toán thành phần hỗn hợp cân bằng.

Chúng ta sẽ xét hai trường hợp:

1. Trường hợp $\Delta n = 0$, chẳng hạn như các phản ứng:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$, v.v...

Thí dụ: xác định thành phần hỗn hợp cân bằng của phản ứng:

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn, biết rằng hỗn hợp đầu gồm 4 mol H_2, 3 mol Cl_2.

Giải: Trước hết, xác định hằng số cân bằng của phản ứng:

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$$

$$\Delta G^o_{298}(p/u) = \Delta G^o_{298}(HCl) = -95265,4961$$

Áp dụng (3-2):

$$\log K_{P,298} = -\frac{\Delta G^o_{298}(p/u)}{2,303.R.T} = \frac{95265,496}{19,11.298} = 16,705$$

$$K_{P,298} = 5,07.10^{16}$$

Phản ứng này có: $\Delta n = 1 - (0,5 + 0,5) = 0$ nên $K_P = K_n$

Lập sơ đồ:

Phản ứng: $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$

Số mol các chất

lúc ban đầu: 4 3 0

Số mol các chất

lúc cân bằng: $4-\frac{x}{2}$ $3-\frac{x}{2}$ x

$$K_n = \frac{n_{HCl}}{n^{\frac{1}{2}}_{H_2}.n^{\frac{1}{2}}_{Cl_2}} = \frac{x}{\left(4-\frac{x}{2}\right)^{\frac{1}{2}}.\left(3-\frac{x}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} = 5,07.10^{16}$$

$$x^2 = 5,07^2.10^{32}.\left(4-\frac{x}{2}\right).\left(3-\frac{x}{2}\right) =$$

$$= 12.5,07^2.10^{32} - \frac{7}{2}.5,07^2.10^{32}.x + \frac{1}{4}.5,07^2.10^{32}.x^2$$

Đặt $A = 5,07^2.10^{12}$

Ta có: $\left(\frac{A}{4} - 1\right).x^2 - \frac{7}{2}A.x + 12A = 0$

Vì: $\frac{A}{4} >> 1$ nên $\frac{A}{4} - 1 = \frac{A}{4}$

$$x^2 - 14x + 48 = 0$$

Giải ra ta được:

$$x = 7 \pm \sqrt{49 - 48} = 7 \pm 1$$

$$x_1 = 6$$

$$x_2 = 8$$

x_2 không phải là nghiệm vì đối với phản ứng có $\Delta n = 0$ thì từ 4 mol H_2, 3mol Cl_2 không thể tạo thành 8 mol HCl được.

Vậy thành phần lúc cân bằng là:

$x = 6$ mol HCl

$4 - \frac{x}{2} = 4 - 3 = 1$ mol H_2

$3 - \frac{x}{2} = 3 - 3 = 0$ mol Cl_2

Nhận xét: Vì $K_p >> 1$ nên phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải một cách hoàn toàn. Do đó, không cần tính toán cũng có thể suy ra ngay được kết quả vừa tính.

2. Trường hợp $\Delta n \neq 0$.

Chẳng hạn như các phản ứng:

$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$ $\qquad \Delta n = -1$

$N_2O_4 = 2NO_2$ $\qquad \Delta n = 1$

$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ $\qquad \Delta n = 1$, v.v...

Thí dụ: Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Ở 500K là: $K_p = 3\ atm^{-1}$

a) Tính độ phân ly của PCl_5 ở 1 atm và 8 atm.

b) Ở áp suất nào độ phân ly là 10%.

Giải: Nếu viết phản ứng trên như sau:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

Thì ở 500K hằng số cân bằng của phản ứng này là:

$$K_p = \frac{1}{3}\ atm^{-1}$$

Lập sơ đồ:

Phản ứng:	PCl_5 =	PCl_3 +	Cl_2
Số mol ban đầu:	1	0	0
Số mol lúc cân bằng:	1-α	α	α

Tổng số mol lúc cân bằng:

Σn_i: $1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$

Δn: $1 + 1 - 1 = 1$

a) Tính độ phân ly α ở P = 1 atm.

$$K_n = \frac{n_{Cl_2} . n_{PCl_3}}{n_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Theo (3-5) thì $K_p = K_n \cdot \left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{1+\alpha}$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{1}{3}$$

$$\alpha^2 = \frac{1}{4}$$

$$\alpha = \pm 0{,}5$$

$\alpha = -0{,}5$ không phải là nghiệm.

Vậy ở 1 atm và 500K độ phân ly của PCl_5 là $\alpha = 0{,}5$

Nếu P = 8 atm thì:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}.P = \frac{8\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{1}{3}$$

$$\alpha = 0,2$$

b) Thay $\alpha = 0,1$ vào biểu thức :

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}.P = \frac{0,1^2}{1-0,1^2}.P = \frac{1}{3}$$

$$P = 33 \text{ atm}$$

3.2. CÂN BẰNG HOÁ HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Trong thực tế còn hay gặp các phản ứng dị thể như phản ứng giữa các chất rắn (r) và khí (k), rắn và lỏng (l), lỏng và khí v.v...

Thí dụ như các phản ứng:

$$FeO_{(r)} + CO_{(k)} = Fe_{(r)} + CO_{2\,(k)} \quad (1)$$

$$CaCO_{3\,(r)} = CaO_{\,(r)} + CO_{2\,(k)} \quad (2)$$

$$NH_4Cl_{\,(r)} = NH_{3\,(k)} + HCl_{\,(k)} \text{ v.v...} \quad (3)$$

3.2.1. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

Về căn bản, cân bằng hoá học trong phản ứng dị thể cũng giống như trong phản ứng đồng thể.

Chẳng hạn, ta xét phản ứng:

$$aA_{\,(r)} + bB_{\,(k)} + ... = gG_{\,(l)} + dD_{\,(k)} + ...$$

Áp dụng (3-4) cho phản ứng này ta có:

$$\Delta G(p/ứ) = \Delta G^{\circ}(p/ứ) + R.T.\ln \frac{P_{G,l}^{g}.P_{D,k}^{d}...}{P_{A,r}^{a}.P_{B,k}^{b}...}$$

Nhưng vì tại một nhiệt độ xác định áp suất hơi của chất lỏng, chất rắn nguyên chất có giá trị nhất định và bằng áp suất hơi bão hoà của nó nên:

$$\Delta G(p/\acute{u}) = \underbrace{\Delta G^{o}(p/\acute{u}) + R.T.\ln\frac{P_{G,l}^{g}}{P_{A,r}^{a}\cdots}}_{const(T)} + R.T.\ln\frac{P_{D,k}^{d}\cdots}{P_{B,k}^{b}\cdots}$$

Đặt: $\Delta G'''(p/\acute{u}) = \Delta G''(p/\acute{u}) + R.T.\ln\frac{P_{D,k}^{d}\cdots}{P_{B,k}^{b}\cdots}$

Ta có:

$$\Delta G(p/\acute{u}) = \Delta G'''(p/\acute{u}) + R.T.\ln\frac{P_{D,k}^{d}\cdots}{P_{B,k}^{b}\cdots} \qquad (3\text{-}8)$$

Và: $\Delta G'''(p/\acute{u}) = -R.T.\ln K_p$ (3-9)

(3-8) và (3-9) là phương trình đẳng nhiệt *Van't Hoff* của phản ứng dị thể. Dạng của chúng giống như (3-1) và (3-2) của phản ứng đồng thể nhưng cần chú ý là trong biểu thức hằng số K_p và tỷ số áp suất chỉ có áp suất riêng phần của các chất khí, không có mặt áp suất riêng phần của các chất lỏng và rắn.

Hằng số cân bằng của các phản ứng (1), (2) và (3) là:

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}, K_{P_2} = P_{CO_2}, K_{P_3} = P_{HCl}.P_{NH_3}$$

Thí dụ: Xác định thành phần hỗn hợp cân bằng của phản ứng:

$$FeO\ (r) + CO\ (k) = Fe\ (r) + CO_2\ (k)$$

Biết hằng số cân bằng của phản ứng đó là $K_p = 1{,}25$, thành phần hỗn hợp đầu là:

0,03 mol FeO, 0,1 mol CO

0,2 mol Fe, 0,01 CO_2

Thể tích của hệ phản ứng là 1 lít.

Giải: Ta lập sơ đồ:

Phản ứng:	FeO	+	CO	=	Fe	+	CO_2
Số mol ban đầu:	0,03		0,1		0,2		0,01
Số mol lúc cân bằng:	0,03-x		0,1-x		0,2+x		0,01+x

$\Delta n = 1 - 1 = 0$ (chỉ tính cho các chất khí)

$K_P = K_C$

$C_{CO} = (0,1 - x)$ mol/l

$C_{CO_2} = (0,01 + x)$ mol/l

$$K_C = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}} = \frac{0,01 + x}{0,1 - x} = 1,25$$

Giải ra: x = 0,051 mol/l

Vậy lúc cân bằng:

$C_{CO} = 0,1 - 0,051 = 0,049$ mol/l

$C_{CO_2} = 0,01 + 0,051 = 0,061$ mol/l

Số mol Fe, FeO lúc cân bằng:

$n_{Fe} = 0,2 + 0,051 = 0,251$ mol

$n_{FeO} = 0,03 - 0,051 = -0,019$

Qua kết quả tính toán thấy số mol FeO trong hỗn hợp cân bằng là - 0,019. Điều đó chứng tỏ rằng, phản ứng đã cho không đạt đến trạng thái cân bằng vì lượng FeO quá ít.

3.2.2. Một vài phản ứng dị thể thường gặp

(i). Sự phân ly cacbonat

Xét sự phân ly của canxi cacbonat:

$CaCO_3 (r) = CaO (r) + CO_2$

$K_P = P_{CO_2} = \text{const}(T)$

Vì K_P là hằng số ở mỗi nhiệt độ nên P_{CO_2} cân bằng cũng không đổi ở mỗi nhiệt độ và được gọi là *áp suất phân ly* vì nó đặc trưng cho khả năng phân ly của cacbonat.

Nếu gọi p_{CO_2} là áp suất riêng phần của khí CO_2 trong khí quyển thì áp dụng (3-8) ta tính được biến thiên thế đẳng áp của phản ứng phân ly canxi cacbonat là:

$$\Delta G(p/ứ) = \Delta G^{\circ}(p/ứ) + R.T.\ln p_{CO_2}$$

$$= -R.T.\ln K_p + R.T.\ln p_{CO_2}$$

$$= - R.T.\ln P_{CO_2} + R.T.\ln p_{CO_2}$$

$$\Delta G(p/ứ) = R.T.(\ln p_{CO_2} - \ln P_{CO_2})$$

Khi $P_{CO_2} > p_{CO_2}$ thì $\Delta G(p/ứ) < 0$: $CaCO_3$ tự phân ly.

$P_{CO_2} < p_{CO_2}$ $\Delta G(p/ứ) > 0$: $CaCO_3$ bền, không phân ly.

$P_{CO_2} = p_{CO_2}$, $\Delta G = 0$ phản ứng phân ly ở trạng thái cân bằng.

Nhiệt độ mà tại đó $P_{CO_2} = p_{CO_2}$ gọi là *nhiệt độ phân ly* đặc biệt khi $P_{CO_2} = P$ (áp suất khí quyển) thì $CaCO_3$ bị phân huỷ mãnh liệt giống như khi áp suất hơi bão hoà của chất lỏng bằng áp suất khí quyển thì nó sẽ hoá hơi mãnh liệt (sôi). Nhiệt độ mà $P_{CO_2} = P$ gọi là *nhiệt độ phân huỷ* của $CaCO_3$.

Nếu áp suất khí quyển P = 1 atm thì thực nghiệm xác định rằng nhiệt độ phân huỷ của $CaCO_3$ là 1153K (880°C), chính vì vậy mà ở nhiệt độ thường $CaCO_3$ rất bền vững.

(ii). Sự phân ly muối ngậm nước

Xét sự phân ly của muối $CuSO_4.5H_2O$.

Muối này phân ly theo ba nấc như sau:

$$CuSO_4.5H_2O\ (r) = CuSO_4.3H_2O + 2H_2O\ (k) \qquad (1)$$

$$CuSO_4.3H_2O\ (r) = CuSO_4.H_2O\ (r) + 2H_2O\ (k) \qquad (2)$$

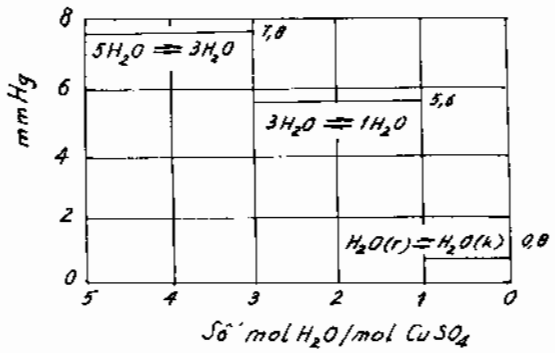
$$CuSO_4.H_2O\ (r) = CuSO_4\ (r) + H_2O\ (k) \qquad (3)$$

Ở mỗi nhiệt độ, áp suất hơi nước cân bằng ứng với các phản ứng (1), (2) và (3) có giá trị xác định. Thí dụ ở 25°C, những giá trị đó lần lượt là 7,8; 5,6; 0,8 mmHg.

Nếu hút chân không bình kín đựng $CuSO_4.5H_2O$ (r) thì $CuSO_4.5H_2O$ (r) sẽ phân ly đến $CuSO_4.3H_2O$ rồi đến $CuSO_4$. Hay thêm nước dần dần vào bình đựng $CuSO_4$ khan thì $CuSO_4$ sẽ chuyển dần thành $CuSO_4.3H_2O$ và $CuSO_4.5H_2O$.

Áp suất hơi nước biến đổi theo lượng nước như hình (3-1).

Qua thí dụ này ta thấy muối ngậm nước có khả năng hút hay nhả nước để giữ cho áp suất hơi nước không đổi. Vì vậy, chúng được dùng để tạo độ ẩm cố định, đặc biệt muối $CaCl_2$ khan thường được dùng làm chất hút ẩm.



Hình 3-1. Sự biến đổi áp suất H_2O trong quá trình phân ly $CuSO_4.5H_2O$.

3.3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÂN BẰNG HOÁ HỌC

3.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng

Hằng số cân bằng của phản ứng phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình *đẳng áp Van't Hoff*.

Thiết lập phương trình:

Ta đã biết, theo (3-2):

$$\Delta G^o(p/ứ) = - R.T.\ln K_p$$

Mặt khác, $\Delta G^o(p/ứ)$ phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình *Gibbs - Helmholtz* (2-22):

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right) = -\frac{\Delta H^o}{T^2}$$

Do đó: $$\frac{d}{dT}\left(-\frac{R.T.\ln K_P}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H^o}{T^2}$$

Vì ảnh hưởng của áp suất rất nhỏ đối với hiệu ứng nhiệt nên xem $\Delta H^o \sim \Delta H$:

$$\left(\frac{d\ln K_P}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H}{R.T^2} \qquad (3\text{-}10)$$

(3-10) là phương trình đẳng áp *Van't Hoff*.

Nhận xét:

Đối với phản ứng toả nhiệt: $\Delta H < 0$

Thì: $\frac{d\ln K_P}{dT} < 0$, (vì R, T >0)

Đạo hàm bậc nhất của $\ln K_p$ theo biến số T có giá trị âm, do đó hàm $\ln K_p$ nghịch biến với T.

Vậy khi nhiệt độ tăng, K_p (hay $\ln K_p$) giảm và ngược lại.

Đối với phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$.

Nên: $$\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$$

Do đó: *Khi nhiệt độ tăng, K_p (hay $\ln K_p$) tăng và ngược lại.*

Đó chính là nội dung của quy tắc chuyển dịch cân bằng *Le Chatelier*: *cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm ảnh hưởng của các yếu tố bên ngoài tác động lên nó.*

Tích phân phương trình (3-10) ta được hằng số cân bằng của phản ứng ở nhiệt độ cần xác định.

Nếu ΔH^o = const:

$$\int_{\ln K_{P,T_1}}^{\ln K_{P,T_2}} d \ln K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R.T^2}.dT$$

$$\ln \frac{K_{P,T_2}}{K_{P,T_1}} = -\frac{\Delta H^o}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad (3\text{-}11)$$

Thí dụ: Hằng số cân bằng của phản ứng *Boudouard*:

$$C\ (gr) + CO_2\ (k) = 2CO\ (k)$$

ở 1000K bằng 1,85 atm. Tính hằng số cân bằng của phản ứng đó ở 1200K. Biết rằng nhiệt phản ứng trung bình trong khoảng nhiệt độ đó là $\Delta H^o(p/ứ)$ = 171923,4 J.

Giải: Vì $\Delta H^o(p/ứ)$ = const nên ta áp dụng (3-11):

$$\ln \frac{K_{P,1200}}{K_{P,1000}} = -\frac{171923,4}{8,31}\left[\frac{1}{1200} - \frac{1}{1000}\right]$$

$$K_{P,1200} = 58,28 \text{ atm}$$

Rõ ràng là đối với phản ứng thu nhiệt khi T tăng thì K_p tăng.

Nếu hiệu ứng nhiệt là hàm số của nhiệt độ:

$$\Delta H^o p/ứ = \varphi(T) = \Delta H_o + \Delta a_o.T + 1/2\ \Delta a_1.T^2 + 1/3\ \Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1}$$

thì việc tích phân (3-10) phức tạp hơn. Tích phân bất định (3-10) ta sẽ nhận được một phương trình biểu diễn quan hệ hàm số giữa lnK và T.

$$\int d\ln K_p = \int \frac{\Delta H^o}{R.T^2} dT + I \quad \text{(hằng số tích phân)}$$

$$\int \ln K_p = \int \frac{\Delta H^o + \Delta a_o.T + \frac{1}{2}a_1.T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2.T^3 - \Delta a_{-2}.T^{-1}}{R.T^2} dT + I$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^o}{R.T} + \frac{\Delta a_o}{R}.\ln T + \frac{1}{2}.\frac{\Delta a_1}{R}.T + \frac{1}{6}.\frac{\Delta a_2.T^2}{R} + \frac{1}{2}.\frac{\Delta a_{-2}.T^{-2}}{R} + I \qquad (3\text{-}12)$$

Thí dụ: Thiết lập phương trình biểu diễn quan hệ giữa nhiệt độ và hằng số cân bằng của phản ứng:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

Biết rằng: $\Delta H^o_{298}(p/ứ) = -92294,4$ J

$C_p(H_2) = 27,17 + 37,62.10^{-4}T$ (J/mol độ)

$C_p(N_2) = 27,17 + 41,80.10^{-4}T$ (J/mol độ)

$C_p(NH_3) = 33,607 + 29,26.10^{-4}T + 20,90.10^{-6}T^2$ (J/mol độ)

Ở 673K, $\lg K_{p,673} = -3,74$

Giải: Để tìm phương trình biểu diễn quan hệ giữa nhiệt độ và hằng số cân bằng của phản ứng ta áp dụng (3-12):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^o_o}{R.T} + \frac{\Delta a_o}{R}.\ln T + \frac{1}{2}.\frac{\Delta a_1}{R}.T + \frac{1}{6}.\frac{\Delta a_2}{R}.T^2 + I$$

Trước hết ta tính:

$\Delta a = 2 \times 33,607 - 27,17 - 3 \times 27,7 = -41,466$

$\Delta a_1 = (2 \times 29,26 - 41,80 - 3 \times 37,62).10^{-4} = -96,14.10^{-4}$

$\Delta a_2 = 41,80.10^{-6}$

$\Delta a_{-2} = 0$

$\Delta C_p = -41,466 - 96,14.10^{-4}.T + 41,80.10^{-6}.T^2$

Xác định ΔH_T^o bằng cách áp dụng công thức (1-18):

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o^o + \Delta a_o.T + \frac{1}{2}.\Delta a_1.T^2 + \frac{1}{3}.\Delta a_2.T^3$$

Thay vào (1-18) giá trị ΔH_{298}^o (p/ứ) = – 92294,4 J và T = 298

$$\Delta H_{298}^o = -92294,1 = \Delta H_o^o - 41,416.298 - 96,14.10^{-4}.298^2 + 41,80.10^{-6}.298^2$$

$$\Delta H_o^o = -92294,4 + 12356,87 + 209,73 - 1106,03 = 80833,83$$

Thay các giá trị đã tìm được vào (3-12).

$$\ln K_P = -\frac{80833,83}{R.T} - \frac{41,466}{R}.\ln T - \frac{1}{2}\frac{96,14.10^{-4}}{R}.T + \frac{1}{6}\frac{41,80.10^{-6}.T^2}{R} + I \qquad (3\text{-}12')$$

Để xác định I ta thay vào (3-12') giá trị $\lg K_{P,673} = -3,74$ và T = 673K:

$$2,303.(-3,74) = -\frac{80833,83}{8,31.673} - \frac{41,466}{8,31}.\ln 673 - \frac{1}{2}.\frac{96,14.10^{-4}}{8,31}.673 + \frac{1}{6}.\frac{41,80.10^{-6}}{8,31}.673^2 + I$$

$$I = 28,6232$$

Vậy:

$$\ln K_P = \frac{80833,83}{R.T} - \frac{41,466}{R}.\ln T - \frac{1}{2}.\frac{96,14.10^{-4}}{R}.T + \frac{1}{6}.\frac{41,80.10^{-6}}{R}.T^2 + 28,6232$$

Chúng ta còn có thể tính $\ln K_P$ ở nhiệt độ bất kỳ theo công thức *Svartxman-TemKin* (2-26) và (3-2).

$$\Delta H_T^o (p/ứ) = \Delta H_{298}^o - T.\Delta S_{298}^o - T(\Delta a_o.M_o + \Delta a_o.M_1 + \Delta a_2.M_2 + \Delta a_{-2}.M_{-2})$$

$$\Delta H_T^o (p/ứ) = -R.T.\ln K_P$$

Do đó:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H_{298}^o}{R.T} + \frac{\Delta S_{298}^o}{R} + \frac{\Delta_o a.M_o}{R} + \frac{\Delta a_2.M_1}{R} + \frac{\Delta a_2.M_2}{R} + \frac{\Delta a_{-2}.M_{-2}}{R} \qquad (3\text{-}13)$$

3.3.2. Ảnh hưởng của áp suất và khí trơ đến cân bằng hoá học

(i). Ảnh hưởng của áp suất

Đối với hệ khí lý tưởng, hằng số cân bằng K_P chỉ phụ thuộc nhiệt độ, không phụ thuộc áp suất. Vì $\ln K_P = -\frac{\Delta G^o}{R.T}$, mà ΔG^o chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

Hằng số cân bằng K_C ($K_C = K_P.(R.T)^{-\Delta n}$ (3-3) cũng chỉ phụ thuộc nhiệt độ vì trong (3-3) không có mặt của áp suất.

Vậy muốn nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất đến trạng thái cân bằng thì ta xét K_N hay K_n.

Ta biết $K_N = K_P.P^{-\Delta n}$

Lấy lôgarit tự nhiên của vế:

$$\ln K_N = \ln K_P - \Delta n.\ln P$$

Đạo hàm 2 vế theo P:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta n}{P}$$

Mà: $P.\Delta V = \Delta n.R.T$

Nên: $\Delta n = \frac{P.\Delta V}{R.T}$

Do đó: $\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{R.T}$ (3-14)

Đó là phương trình *Planck* nói về ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng hoá học:

Nếu phản ứng tăng thể tích do biến thiên số mol chất tham gia phản ứng:

$$\Delta V > 0$$

Thì: $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$

Khi áp suất tăng thì K_N giảm, cân bằng sẽ chuyển về phía giảm thể tích.

Nếu: $\Delta V < 0$ thì $\frac{d \ln K_N}{dP} > 0$

Khi P tăng thì K_N tăng, cân bằng chuyển dịch về phía giảm thể tích.

Nhận xét trên đây cũng là nội dung của nguyên lý chuyển dịch cân bằng của *Le Chatelier* mà ta đã biết.

Thí dụ: Phản ứng $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ có $\Delta n < 0$ hay $\Delta V < 0$. Khi tăng áp suất cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo ra NH_3. Đó cũng chính là lý do giải thích tại sao việc tổng hợp NH_3 phải thực hiện ở áp suất cao.

(ii). Ảnh hưởng của khí trơ

Trong thực tế nhiều phản ứng tiến hành trong điều kiện có mặt những khí không tham gia phản ứng mà người ta gọi là khí trơ.

Ta đã biết: $$K_P = K_n \cdot \left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta n} = \text{const}$$

Công thức đó cho thấy là sự có mặt của khí trơ làm cho (Σn_i) và do đó tỷ số $\frac{P}{\Sigma n_i}$ biến đổi giống như ảnh hưởng của áp suất đối với những phản ứng không có khí trơ tham gia. Tác dụng của khí trơ tương đương tác dụng giảm áp suất.

Thí dụ: trong tổng hợp NH_3, người ta tính toán thấy rằng, nếu tỷ lệ khí trơ là 10% thì tác dụng của áp suất 1.000 atm chỉ còn tương đương với 250 atm nếu không có khí trơ. (khí trơ là khí hoàn toàn không tham gia phản ứng).

3.4. ĐỊNH ĐỀ NHIỆT NERNST

Khi tích phân không định hạn phương trình *Gibbs-Helmholtz* và phương trình đẳng áp *Van't Hoff* chúng ta cần xác định hai hằng số tích phân J và I:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \rightarrow \Delta G_T = -T\int\frac{\Delta H}{T^2}dT + J.T$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{R.T^2} \rightarrow \ln K_P = \int\frac{\Delta H}{R.T^2}.dT + I$$

Muốn xác định I và J ta cần biết một giá trị của ΔG_{T_1} và $K_{P.T_1}$ ở nhiệt độ T_1 nào đó (thường là nhiệt độ 298K).

Định đề nhiệt *Nernst* giúp ta tính toán các hằng số tích phân đó không cần biết trước các giá trị của ΔG_{T_1} và $K_{P.T_1}$.

3.4.1. Định đề nhiệt Nernst

Định đề này do *Nernst* tìm ra năm 1906, dựa trên khảo sát các phản ứng trong hệ rắn và lỏng (gọi là hệ ngưng tụ). Định đề đó được phát biểu như sau:

Đối với hệ ngưng tụ hai đường cong $\Delta H = f(T)$ và $\Delta G = \varphi(T)$ sẽ chập nhau và có tiếp tuyến chung ở không độ tuyệt đối.

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{d\Delta H}{dT}\right] = \lim_{T\to 0}\left[\frac{d\Delta G}{dT}\right] \qquad (3\text{-}15)$$

Ta còn suy ra rằng, tiếp tuyến đó song song với trục hoành.

Thật vậy:

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{d\Delta H}{dT}\right] = \lim_{T\to 0}(-\Delta S)$$

Mà: $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$

$$-\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

$$\lim_{T\to 0}(-\Delta S) = \lim_{T\to 0}\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{\Delta G_o - \Delta H_o}{0} = \frac{0}{0}$$

Ta áp dụng quy tắc *L' Hospital*:

$$\lim_{T\to 0}(-\Delta S) = \lim_{T\to 0}\left[\frac{d\Delta G}{dT}\right] = \lim_{T\to 0}\left[\frac{\dfrac{d\Delta G}{dT} - \dfrac{d\Delta H}{dT}}{\dfrac{dT}{dT}}\right] = \frac{0}{1} = 0$$

Vậy: $$\left[\frac{d\Delta H}{dT}\right]_{T\to 0} = \left[\frac{d\Delta G}{dT}\right]_{T\to 0} = 0 \qquad (3\text{-}16)$$

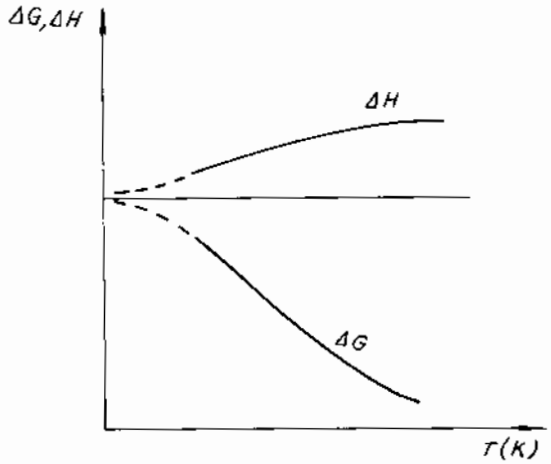
Từ (3-16) ta nhận thấy rằng ở nhiệt độ rất thấp biến thiên nhiệt dung các chất trong hệ ngưng tụ bằng không.

Vì: $\dfrac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = 0$

Do đó "*Không thể có quá trình nào giảm nhiệt độ đến không độ tuyệt đối*".

Vì thế định đề nhiệt *Nernst* còn được gọi là nguyên lý "không thể đạt đến không độ tuyệt đối" là nguyên lý thứ ba của nhiệt động học.

Ngày nay, người ta có thể đạt đến nhiệt độ thấp hơn 0,00001 K.



Hình 3-2. Sự phụ thuộc của ΔG, ΔH vào nhiệt độ trong miền nhiệt độ thấp.

3.4.2. Ứng dụng định đề nhiệt Nernst để xác định hằng số tích phân J và I

Trước hết ta xác định hằng số tích J và I trong hệ ngưng tụ:

$$\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int \frac{\Delta H}{T^2}.dT + J$$

$$\Delta G = -T.\int \frac{\Delta H}{T^2}.dT + J.T$$

Nếu ta khảo sát hệ trong khoảng nhiệt độ rất thấp (gần 0 K) thì $\Delta C_p = 0 \rightarrow \Delta H = const$. Do đó:

$$\Delta G = -T.\Delta H.\int \frac{dT}{T^2} + J.T = \Delta H + J.T$$

Đạo hàm hai vế theo T:

$$\left[\frac{d\Delta G}{dT}\right] = \left[\frac{d\Delta H}{dT}\right] + J$$

Theo định đề nhiệt *Nernst* (3-15) ta có:

$$\left[\frac{d\Delta G}{dT}\right]_{T\to 0} = \left[\frac{d\Delta H}{dT}\right]_{T\to 0}$$

Do đó: J = 0

Vậy hằng số tích phân phương trình *Gibbs - Helmholtz* của hệ ngưng tụ bằng không.

Từ đó ta suy ra giá trị của I là:

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{R.T^2}.dT + I \qquad (a)$$

Mặt khác ta biết:

$$\Delta G^o = -R.T.\ln K_p$$

$$\Delta G^o = -T.\int \frac{\Delta H}{T^2}.dT + J.T$$

$$-R.T.\ln K_p = -T.\int \frac{\Delta H}{T^2}.dT + J.T$$

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{R.T^2}.dT + \frac{J}{R} \qquad (b)$$

So sánh (a) và (b) ta có:

$$I = \frac{J}{R}$$

Vì: J = 0 nên I = 0

Vậy hằng số tích phân khi tích phân phương trình đẳng áp *Van't Hoff* của hệ ngưng tụ cũng bằng không.

Đối với hệ khí thì việc xác định J và I phức tạp hơn, vì ta phải thực hiện phản ứng khí đó như sau: thoạt tiên ngưng tụ các chất khí về trạng thái ngưng tụ, sau đó cho các chất đó phản ứng với nhau ở trạng thái ngưng tụ, sản phẩm thu được ở trạng thái ngưng tụ sẽ được thăng hoa (bay hơi) thành trạng thái khí.

Kết quả tính toán được:

$$J = R.\left[\left(\sum_1^i n_j\right)_c - \left(\sum_1^i n_j\right)_d\right]$$

$$I = \left(\sum_1^i n_j\right)_c - \left(\sum_1^i n_j\right)_d \qquad (3\text{-}17)$$

trong đó: j là hằng số hoá học đã cho sẵn trong sổ tay hoá lý;

n: là các hệ số tỷ lượng trong phương trình phản ứng;

$(\Sigma nj)_d$ = tổng hằng số hoá học của các chất đầu;

$(\Sigma nj)_c$ = tổng hằng số hoá học của các chất cuối.

Đối với những phản ứng dị thể, j chỉ tính cho các chất khí không tính cho các chất rắn, lỏng.

Thí dụ: Fe_2O_3 (r) + 3CO (k) = 3Fe (r) + $3CO_2$ (k)

Thì: $I = \Delta j = 3j_{CO_2} - 3j_{CO}$

Như vậy về nguyên tắc có thể tính hằng số cân bằng của các phản ứng dựa trên các giá trị của j. Tuy nhiên việc xác định thực nghiệm j, nói chung, khó chính xác. Vì thế người ta chỉ dùng phương pháp này để tính toán nhanh hay tính sơ bộ các hằng số cân bằng. Thường hay sử dụng công thức gần đúng *Nernst* ba số hạng như sau:

$$\log K_p = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{19,11.T} + 1,75\Delta n.\lg T + \Delta j' \qquad (3\text{-}18)$$

trong đó: j' là hằng số hoá học quy ước, Δn: biến thiên hệ số tỷ lượng của phản ứng (chỉ tính cho các chất khí).

Giá trị j' của một số chất:

H_2: 1,6	Cl_2: 3,1	NO: 3,5
CH_4: 2,5	CO_2: 3,2	CO: 3,5
N_2: 2,6	NH_3: 3,3	Br: 3,5
O_2: 2,8	HBr: 3,3	H_2O: 3,6
HCl: 3,0	HI: 3,4	I_2: 3,9

Thí dụ: Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$

Ở 1073K theo công thức *Nernst* ba số hạng.

Biết ΔH°_{298} (p/ứ) = 41.800 J

Giải:

Đối với phản ứng này:

$$\Delta n = 2 - 2 = 0$$

$$\Delta j' = (j'_{H_2O} + j'_{CO}) - (j'_{H_2} + j'_{CO_2}) = (3,6 + 3,5) - (1,6 + 3,2) = 2,3$$

Áp dụng (3-2):

$$\log K_p = -\frac{41.800}{19,11/1073} + 1,75.0.\log 1073 + 2,3$$

$$K_p = 1,82$$

Thực nghiệm cho ta $K_p = 1,81$. Chứng tỏ rằng, mặc dầu đã thừa nhận một số tính toán gần đúng nhưng công thức *Nernst* ba số hạng giúp ta xác định tốt sơ bộ hằng số cân bằng, đặc biệt đối với phản ứng có $\Delta n = 0$.

3.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Có thể xác định hằng số cân bằng những phương pháp sau đây:

3.5.1. Phương pháp nhiệt

Xác định ΔG^o của phản ứng qua ΔH^o và ΔS^o bằng phương pháp nhiệt ($\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o$).

Sau đó suy ra:

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^o}{19,11.T}$$

3.5.2. Phương pháp xác định thành phần hỗn hợp cân bằng

Phương pháp này cho phép xác định trực tiếp hằng số cân bằng, nhưng về phương diện thực nghiệm gặp nhiều khó khăn. Có hai điều cần chú ý khi xác định hằng số cân bằng theo phương pháp này:

a) Phải biết chắc là hệ đã đạt đến trạng thái cân bằng.

Tiêu chuẩn kiểm tra thứ nhất là khi đi từ hai chiều thuận và nghịch, giá trị của hằng số cân bằng đo theo hai chiều này phải bằng nhau. Chẳng hạn phản ứng:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

thì hằng số cân bằng xác định từ chất đầu A, B... cũng đúng như từ G, D...

Tiêu chuẩn thứ hai là nồng độ của các chất tham gia phản ứng biến thiên trong phạm vi khá rộng mà hằng số cân bằng vẫn không thay đổi. Chẳng hạn, tỷ số nồng độ ban đầu của A : B bằng 1 : 10 hay 10 : 1 thì hằng số cân bằng thu được vẫn không đổi.

b) Không được để cân bằng chuyển dịch trong quá trình phân tích hỗn hợp cân bằng. Muốn thế, các mẫu phân tích thành phần cần được làm lạnh nhanh đến nhiệt độ đủ thấp sao cho tốc độ phản ứng xảy ra trong các mẫu đó là vô cùng nhỏ hay xem phản ứng như đã bị "dừng".

Hoặc người ta xác định thành phần thông qua các tính chất vật lý (độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt, độ phân cực ánh sáng, áp suất, v.v...) bằng những dụng cụ đo nhanh.

3.5.3. Phương pháp gián tiếp

Có thể xác định hằng số cân bằng của một phản ứng bằng cách tính toán qua hằng số cân bằng đã biết của các phản ứng liên quan.

Thí dụ: xác định hằng số cân bằng của phản ứng:

$$C\ (r) + H_2O\ (k) = CO\ (k) + H_2\ (k) \qquad (a)$$

Qua hằng số cân bằng của các phản ứng:

$$CO\ (k) + H_2O\ (k) = CO_2\ (k) + H_2\ (k) \qquad (b)$$

$$C\ (r) + CO_2\ (k) = 2CO_2\ (k) \qquad (c)$$

Ta thấy rằng phản ứng (a) là tổng của phản ứng (b) và (c).

Do đó:

$$\Delta G^o\ (a) = \Delta G^o\ (b) + \Delta G^o\ (c)$$

Vậy: $-R.T.\ln K_{P,a} = -R.T.\ln K_{P,b} - R.T.\ln K_{P,c}$

$$K_{P,a} = K_{P,b} \cdot K_{P,c}$$

Biết $K_{P,b}$ và $K_{P,c}$ sẽ tính được $K_{P,a}$.

Phương pháp này thường được áp dụng cho trường hợp khi việc xác định hằng số cân bằng phản ứng nào đó bằng thực nghiệm khó khăn hay không xác định được.

3.5.4. Phương pháp điện hoá

Đối với những phản ứng có thể thực hiện trong pin thì người ta sẽ lắp một pin làm việc thuận nghịch nhiệt động học theo phản ứng đó. Đo sức điện động E° của pin, từ đó suy ra hằng số cân bằng K theo công thức [1]:

---

[1] Xem phần điện hoá

$$\log K = \frac{19,11.T}{n.F.E^{\circ}}$$

trong đó:

n: số electron trao đổi trong phản ứng;

F: số *Faraday*, F ≈ 96500 coulomb;

E°: sức điện động tiêu chuẩn của pin , volt

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa và nêu các tính chất của cân bằng hoá học.

2.Thiết lập phương trình đẳng nhiệt *Van 't Hoff* cho phản ứng đồng thể.

3. Căn cứ vào giá trị của K_p ta có nhận xét gì về chiều của phản ứng

4. Tìm mối liên hệ giữa các cách biểu diễn hằng số cân bằng K_P, K_C, K_n, K_N.

5. Thiết lập phương trình đẳng nhiệt *Van 't Hoff* cho phản ứng dị thể.

6. Định nghĩa về áp suất phân ly, nhiệt độ phân ly, nhiệt độ phân huỷ của quá trình phân ly cacbonat.

7. Trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất đến cân bằng hoá học.

8. Phát biểu định đề nhiệt *Nernst* và ứng dụng của nó.

9. Trình bày về các cách xác định hằng số cân bằng.

Bài tập

1. Hằng số cân bằng của phản ứng $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ở 1000K là 1,4, ở nhiệt độ đó hỗn hợp gồm 50% CO, 5% H_2O, 20% CO_2, 25% H_2 (tính theo % mol) sẽ phản ứng theo chiều nào ?

Đáp số: phải sang trái

2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng

$$2C + 3H_2 = C_2H_6$$

Ở 25°C biết: $\Delta H^o_{298}(C_2H_6) = -84603{,}20$ J

$S^o_{298}(C) = 5{,}705$

$S^o_{298}(H_2) = 130{,}51$

$S^o_{298}(C_2H_6) = 227{,}183$

Đáp số: $4{,}6.10^5$

3. Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$$CO + PbO = CO_2 + Pb$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn, phản ứng sẽ xảy ra theo chiều nào ?

Đáp số: $K = 1,32.10^{12}$ trái sang phải

4. Xác định hằng số cân bằng K_p ở 700K của phản ứng:

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$$

Biết rằng ở 500 K, $K_p = 2,138.10^5$ và hiệu ứng nhiệt trong khoảng nhiệt độ đó là ΔH (p/ứ) = – 97895,6 J.

Đáp số: $K^o_{P,700} = 253$

5. Xác định hằng số cân bằng ở 1000K của phản ứng:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Theo 2 dự kiện sau:

a) $K_{P,298}$(p/ứ) = $1,52.10^5$ ΔH^o_{298} (p/ứ) = – 41122,84 J

C_p (CO) = $26,51 + 7,524.10^{-3}.T - 1,17.10^{-6}.T^2$

C_p (H_2O) = $30,18 + 9,9966.10^{-3}.T - 1,116.10^{-6}.T^2$

C_p (CO_2) = $26,752 + 42,218.10^{-3}.T - 14,212.10^{-6}.T^2$

C_p (H_2) = $29,00 - 0,836.10^{-3}.T + 2,00.10^{-6}.T^2$

b) $\Delta H^o_{298}(CO_2)$ = – 393.510 J/mol $S^o_{298}(CO_2)$ = 213,6

$\Delta H^o_{298}(CO_2)$ = – 393.510 J/mol $S^o_{298}(H_2)$ = 130,6

ΔH^o_{298}(CO) = – 110.500 J/mol S^o_{298}(O) = 197,4

$\Delta H^o_{298}(H_2O)$ = – 285.810 J / mol $S^o_{298}(H_2O)$ = 69,96

ΔC_p = 7,18

Ở nhiệt độ đó phản ứng đồng phân tử của bốn chất sẽ phản ứng theo chiều nào:

Đáp số: a) 1,37; b) 1,33

trái sang phải

6. Xác định hằng số cân bằng K_p ở 1000 K của phản ứng:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

theo công thức gần đúng *Nernst* ba số hạng:

Đáp số: $K_P = 0,1426$

7. Biểu diễn hằng số cân bằng của phản ứng: $CO_2 + C = 2CO$ qua hằng số cân bằng của các phản ứng:

$C + O_2 = CO_2$ (a)

$2CO + O_2 = 2CO_2$ (b)

Đáp số: $K_P = \frac{K_{P,a}}{K_{P,b}}$

8. Áp suất riêng phần của CO_2, H_2, CO và H_2O (k) ở trạng thái cân bằng là:

$P_{CO_2} = 0,2142$ atm; $P_{H_2} = 0,2549$ atm; $P_{CO} = P_{H_2O} = 0,2654$ atm

Xác định:

a) Hằng số cân bằng của phản ứng $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ (k)

b) Số mol H_2 cân bằng với 22,72 mol CO + 22,72 mol H_2O + 48,50 mol CO_2

Đáp số: $K = 1,29$; 8,25 mol

9. Hằng số cân bằng của phản ứng:

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$

có thể diễn tả bởi phương trình:

$$\log K = \frac{9586}{T} - 0,44.\log T + 2,16$$

Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng đó ở 1600K ?

Đáp số: – 21975,24 J

CHƯƠNG 4

CÂN BẰNG PHA

Trong thực tế chúng ta hay gặp các hệ dị thể. Nghiên cứu điều kiện cân bằng trong các hệ đó giúp ta hiểu rõ đặc điểm, tính chất của các quá trình bay hơi, kết tinh, nóng chảy, v.v... của các dung dịch, các hệ kim loại, v.v... mà trong công nghiệp hoá học, luyện kim và một số ngành khác thường gặp.

4.1. QUY TẮC PHA GIBBS

Trước khi thiết lập và phân tích nội dung quy tắc pha *Gibbs* chúng ta hãy xét một vài khái niệm.

4.1.1. Một vài khái niệm và định nghĩa

(i). Pha

Pha là tập hợp mọi phần đồng thể của hệ, mọi điểm trong pha có các tính chất nhiệt động, vật lý, hoá học và thành phần như nhau, giữa các pha có bề mặt phân cách, qua bề mặt đó các tính chất của hệ biến thiên đột ngột.

Thí dụ: nước lỏng và nước đá tạo thành một hệ dị thể. Tất cả các mẩu nước đá là pha rắn, nước lỏng là pha lỏng. Giữa chúng (nước đá và nước lỏng) có bề mặt phân cách và các tính chất (thể tích riêng, khối lượng riêng, nội năng, v.v...) của chúng khác nhau rõ rệt.

Khi xác định pha cần lưu ý hai điểm:

- Pha phải bao gồm một tập hợp lớn các tiểu phân (nguyên tử, phân tử...) để sao cho mọi tính chất của các tiểu phân nằm trên bề mặt phân cách khác với tính chất các tiểu phân trong thể tích pha.

- Phân biệt khái niệm pha và trạng thái tập hợp: số trạng thái tập hợp của các chất ta thường gặp là rắn, lỏng, khí [1], còn số pha thì vô hạn.

Thí dụ: Ở trạng thái rắn sắt có nhiều dạng thù hình Fe-α, Fe-β, Fe-γ... mỗi dạng thù hình là một pha.

(ii). Cấu tử

Người ta thường gọi các đơn chất và hợp chất hoá học tạo nên hệ là hợp phần. *Cấu tử là hợp phần mà thành phần các pha trong hệ được xác định bởi nồng độ của nó.*

Thí dụ 1: Ta có 1 hệ gồm 3 khí agon, hydro và heli: Ar, H_2, He (3 khí này không phản ứng với nhau) tại nhiệt độ nào đó, thành phần của hệ được xác định bởi nồng độ của 3 khí theo bất kỳ tỷ lệ nào. Theo định nghĩa trên thì ở đây hợp phần chính là cấu tử, số hợp phần bằng số cấu tử.

Thí dụ 2: Ta có 1 hệ gồm 3 khí hydro, iot và iodua hydro H_2, I_2 và HI, 3 khí này có tác dụng với nhau theo phản ứng:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Khi phản ứng đạt đến cân bằng thì áp suất (hay nồng độ) của chúng liên hệ với nhau theo hằng số cân bằng:

$$K_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2}.C_{I_2}} = \text{const}(T)$$

Tại nhiệt độ xác định (K = const) thì nồng độ của 2 trong 3 hợp phần là đủ xác định thành phần của hệ. Chẳng hạn, cho nồng độ của H_2, I_2 tuỳ ý thì nồng độ của HI phải bằng:

$$C_{HI} = \sqrt{K_c.C_{H_2}.C_{I_2}}$$

Cho thành phần HI và I_2 tuỳ ý thì nồng độ I_2 phải bằng:

$$C_{I_2} = \frac{C_{HI}^2}{K_c.C_{H_2}}$$

Theo định nghĩa trên, hợp phần của hệ là:

---

[1] Khi nhiệt độ lên đến 10000°C thì chất khí hoàn toàn bị ion hoá nghĩa là bị phân tách thành những hạt nhân mang điện dương và electron. Lúc đó chất khí ở trạng thái plasma tức là trạng thái thứ 4 của vật chất.

H_2, I_2, HI. còn cấu tử của hệ là 2 trong 3 hợp phần đó, có thể là HI, I_2; I_2, H_2; HI, H_2. Vậy, ở trường hợp này số hợp phần là 3, số cấu tử là 2.

Thí dụ 3: Nếu thoạt tiên có một bình kín đựng HI ta đun nóng bình đó. HI sẽ phân ly thành H_2, I_2 theo phương trình:

$$2HI = I_2 + H_2$$

Tại nhiệt độ xác định, khi phản ứng đạt đến cân bằng thì nồng độ các khí sẽ liên hệ với nhau theo:

$$K_c = \frac{C_{I_2} . C_{H_2}}{C_{HI}^2}$$

Ngoài ra, do HI phân ly ra H_2 và I_2 nên ta còn có 1 phương trình liên hệ nồng độ nữa là:

$$C_{I_2} = C_{H_2}$$

Vậy ở trường hợp này, ta chỉ cần biết nồng độ của 1 trong 3 hợp phần sẽ suy ra nồng độ của 2 hợp phần khác và do đó suy ra thành phần của hệ. Theo định nghĩa trên, số cấu tử của hệ chỉ bằng 1.

Qua 3 thí dụ trên ta có thể rút ra 1 quy tắc tính số cấu tử như sau:

Nếu gọi R là số hợp phần, K là số cấu tử, q là số phương trình liên hệ nồng độ (trong thí dụ 1, q = 0; thí dụ 2, q = 1; thí dụ 3, q = 2) thì số *cấu tử bằng số hợp phần trừ đi số phương trình liên hệ nồng độ*:

$$K = R - q \qquad (4\text{-}1)$$

Trường hợp 2 pha có cùng thành phần thì từ (4-1) ta suy ra rằng: số hợp phần của hệ bao nhiêu tuỳ ý, số cấu tử của hệ vẫn là 1. (Vì có R - 1 phương trình liên hệ nồng độ giữa các hợp phần).

4.1.2. Điều kiện cân bằng pha

Các pha muốn tồn tại cân bằng với nhau thì phải có những điều kiện sau đây:

- Nhiệt độ của các pha phải như nhau.

- Áp suất chung trên các pha phải bằng nhau.

- Thế hoá của mỗi cấu tử trong các pha phải bằng nhau.

Nếu hệ gồm ϕ pha, được đánh số từ α, β, γ, ..., ϕ và có K cấu tử: 1, 2, 3, 4..., K (mỗi pha đều gồm K cấu tử) thì 3 điều kiện trên được viết là:

1. $T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} ... = T^{\phi}$

2. $P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} ... = P^{\phi}$

3. $$\left.\begin{array}{l} \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} = ... = \mu_1^{\phi} \\ \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} = ... = \mu_2^{\phi} \\ ..... \\ \mu_K^{\alpha} = \mu_K^{\beta} = \mu_K^{\gamma} = ... = \mu_K^{\phi} \end{array}\right\} \quad (4\text{-}2)$$

Người ta còn gọi: điều kiện 1 là điều kiện cân bằng nhiệt.

điều kiện 2 là điều kiện cân bằng cơ.

điều kiện 3 là điều kiện cân bằng hoá.

Mặt khác vì $\mu_i = \mu_i^o + R.T.\ln P_i$

Do đó, theo điều kiện cân bằng ta có:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

$$\mu_i^{o,\alpha} + R.T.\ln P_i^{\alpha} = \mu_i^{o,\beta} + R.T.\ln P_i^{\beta}$$

Vì μ_i^o của 1 chất trong các pha như nhau khi T = const.

Nên:

$$P_i^{\alpha} = P_i^{\beta}$$

Từ đó, điều kiện cân bằng (3) có thể viết:

3'. $$\left.\begin{array}{l} P_1^{\alpha} = P_1^{\beta} = P_1^{\gamma} = ... = P_1^{\phi} \\ P_2^{\alpha} = P_2^{\beta} = P_2^{\gamma} = ... = P_2^{\phi} \\ ..... \\ P_K^{\alpha} = P_K^{\beta} = P_K^{\gamma} = ... = P_K^{\phi} \end{array}\right\}$$

Chú ý: Trong (3') áp suất $P_1, P_2, ..., P_k$, là áp suất riêng phần của các cấu tử, không được lẫn với áp suất chung P như trong điều kiện (2).

4.1.3. Quy tắc Gibbs

Quy tắc này do *Gibbs* đưa ra năm 1876. Nó là cơ sở để nghiên cứu mối quan hệ giữa số pha, số cấu tử và các thông số bên ngoài tác động lên hệ khi cân bằng.

Quy tắc đó thiết lập như sau:

Ta biết rằng lúc cân bằng trạng thái của hệ được xác định bởi các thông số cơ bản: áp suất, nhiệt độ, và nồng độ các cấu tử trong hệ.

Số thông số đó là:

- Nhiệt độ = 1 (vì lúc cân bằng nhiệt độ các pha trong hệ đều như nhau).

- Áp suất = 1 (vì lúc cân bằng áp suất các pha trong hệ đều bằng nhau).

- Nồng độ = $\phi.(K-1)$ vì: trong 1 pha có K cấu tử thì số nồng độ độc lập là (K-1).

Thí dụ: Trong pha khí có H_2, Ar, He giả sử biết nồng độ của H_2 là 30%, Ar là 50% thì sẽ suy ra He là 20%, nghĩa là hệ có 3 cấu tử thì chỉ cần biết nồng độ của 2 cấu tử (3 - 1 = 2) sẽ suy ra nồng độ của cấu tử thứ 3. Hệ có ϕ pha nên số nồng độ độc lập là $\phi.(K-1)$.

Vậy, tổng các thông số cơ bản đặc trưng cho hệ là:

$$1 + 1 + \phi.(K-1) = \phi.(K-1) + 2$$

Nhưng các thông số đó còn liên hệ với nhau bởi 1 số phương trình. Thật vậy, vì thế hoá học là hàm của áp suất, nhiệt độ, và nồng độ nên $\phi.(K-1) + 2$ thông số còn liên hệ với nhau bởi các phương trình cân bằng về thế hoá như điều kiện cân bằng pha thứ (3').

Ta thấy cứ 1 cấu tử thì có $(\phi - 1)$ phương trình nên K cấu tử có $K.(\phi - 1)$ phương trình.

Mặt khác ta biết rằng: số thông số độc lập bằng tổng các thông số trừ đi số phương trình liên hệ giữa chúng. Nếu gọi C là thông số độc lập thì:

$$C = \phi.(K - 1) + 2 - K.(\phi - 1)$$

$$\mathbf{C = K - \phi + 2} \qquad (4\text{-}3)$$

(4-3) là quy tắc pha *Gibbs*. Ở đây, C được gọi là *độ tự do nhiệt động* gọi tắt là *độ tự do* hay *biến độ*.

Vậy *C là thông số biến đổi tuỳ ý (biến số độc lập) mà không làm thay đổi số pha của hệ.*

Ghi chú:

- Trong công thức (4-3), số 2 biểu thị số *thông số chung* tác dụng lên toàn hệ, đó là áp suất và nhiệt độ, nếu số thông số chung đó là n (từ trường, điện trường...) thì (4-3) có dạng: $C = K - \phi + n$

- C chỉ được nhận những giá trị nguyên dương và bằng không vì vậy số pha cực đại cùng tồn tại là:

$$K - \phi + n \geq 0$$

$$\phi \leq K + n$$

- Nếu áp suất hay nhiệt độ không đổi (T = const hay P = const) thì (4-3) có dạng:

$$C = K - \phi + 1$$

- Nếu cả áp suất và nhiệt độ đều đồng thời không đổi thì:

$$C = K - \phi$$

Ngoài ra, người ta còn dùng thuật ngữ:

Không biến khi C = 0

Một biến khi C = 1

Hai biến khi C = 2

Ba biến khi C = 3 v.v...

4.2. HỆ MỘT CẤU TỬ

Trước hết ta xét hệ đơn giản nhất là hệ 1 cấu tử. Trong hệ này thường có quá trình chuyển từ pha này sang pha khác không kèm theo biến đổi hoá học. Người ta gọi đó là *quá trình chuyển pha* hay sự *biến đổi trạng thái*. Thí dụ: sự bay hơi, ngưng tụ, nóng chảy, thăng hoa,... của chất nguyên chất là những quá trình chuyển pha.

Trong quá trình đó, áp suất và nhiệt độ có quan hệ khăng khít với nhau theo phương trình *Clausius - Clapeyron*.

4.2.1. Phương trình Clausius - Clapeyron

Thiết lập:

- Giả sử hệ có 2 pha α và β cân bằng với nhau:

$$\alpha \leftrightharpoons \beta$$

Khi cân bằng thế đẳng áp của 2 pha bằng nhau:

$$G^{\alpha} \leftrightharpoons G^{\beta}$$

Nếu làm thay đổi điều kiện cân bằng, chẳng hạn khi áp suất thay đổi từ P đến P + dP thì nhiệt độ cũng phải thay đổi từ T đến T + dT, bởi vì theo quy tắc pha Gibbs:

$$C = K - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

C = 1, có nghĩa là khi áp suất thay đổi thì nhiệt độ phải thay đổi theo (nồng độ thì luôn luôn không đổi - chất nguyên chất).

Hệ sẽ đạt đến một trạng thái cân bằng mới với điều kiện là:

$$G^{\alpha} + dG^{\alpha} = G^{\beta} + dG^{\beta}$$

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta}$$

Hay từ (2-16):

$$dG = -S.dT + V.dP$$

Nên: $-S^{\alpha}.dT + V^{\alpha}.dP = -S^{\beta}.dT + V^{\beta}.dP$

$$(S^{\alpha} - S^{\beta}).dT = (V^{\alpha} - V^{\beta}).dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ΔS là biến thiên entropi trong quá trình chuyển pha. Theo (2-8) ta có:

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T}$$

Vậy: $$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T.\Delta V} \qquad (4\text{-}4)$$

(4-4) là phương trình *Clausius - Clapeyron*

(i). Áp dụng (4-4) cho quá trình nóng chảy

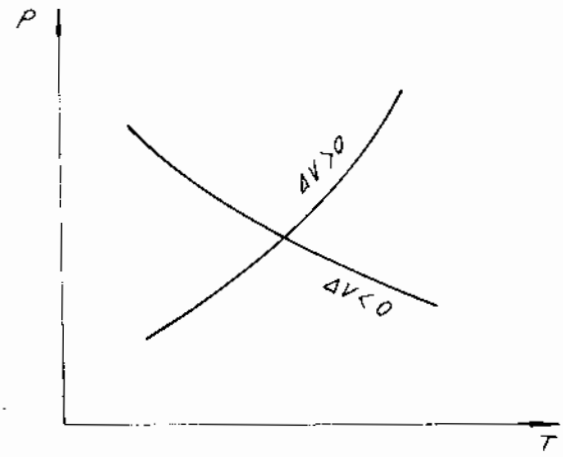
Rắn (R) ⇌ Lỏng (L)

Đối với quá trình nóng chảy, bao giờ $\lambda > 0$ (thu nhiệt) vì thế, dấu của $\frac{dT}{dp}$ phụ thuộc vào dấu của ΔV. Nếu thể tích của hệ tăng: $\Delta V > 0$ thì $\frac{dT}{dP} > 0$.

Nghĩa là khi áp suất bên ngoài tăng, thì nhiệt độ nóng chảy tăng. Đường cong $P = \varphi(T)$ hướng sang phải (hình 4-1). Đây là trường hợp phổ biến của nhiều chất nguyên chất.

Nếu: $\Delta V < 0$ thì $\frac{dT}{dP} < 0$.

Nghĩa là khi áp suất bên ngoài tăng thì nhiệt độ nóng chảy giảm. Đường cong $P = \varphi(T)$ hướng sang trái (hình 4-1). Ta gặp trường hợp này ở các hệ H_2O, Bi, Ga và một số loại gang.



Hình 4-1. Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào áp suất

Do đó người ta giải thích rằng: lớp băng ở dưới giày của người trượt băng do chịu áp suất lớn nên tan ra (vì nhiệt độ nóng chảy của nó thấp hơn) tạo thành 1 lớp "dầu nhờn" rất dễ trượt. Khi giày đã lướt qua thì mặt băng trở lại bình thường.

Thí dụ: ở 0°C nhiệt nóng chảy của nước đá là 5996,63 J/mol, thể tích riêng của nước lỏng và nước đá tương ứng là $V_l = 1{,}000 cm^3/g$, $V_r = 1.098 cm^3/g$. Hỏi khi áp suất bằng 3 atm thì nhiệt độ nóng chảy của nước đá là bao nhiêu?

Giải: Áp dụng công thức (4-4):

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T.\Delta V}{\lambda}$$

Đơn vị của vế trái là $\left[\frac{K}{atm}\right]$ vậy khi thay số vào (4-4) cần chú ý tính đổi đơn vị:

1 J = 0,00986 [l.atm], 1 $cm^3 = 10^{-3}$ l

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T.[K].\Delta V.10^{-3}[J]}{\lambda.0{,}00986.[l.atm]}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T.\Delta V}{9,86\lambda} \qquad (4\text{-}5)$$

Nếu xem ΔV, λ không thay đổi với áp suất thì:

$$\int_{T}^{T+\Delta T} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta V}{9,86\lambda} \int_{P}^{P+\Delta P} dP$$

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \frac{\Delta V}{9,86\lambda}.\Delta P$$

Mà: $$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^3 - \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^4 + \ldots$$

Vì $\Delta T << T$ nên ta bỏ qua các số hạng bậc cao.

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) \approx \frac{\Delta T}{T}$$

Do đó: $$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta V}{9,86\lambda}.\Delta P$$

$$\Delta T = \frac{T.\Delta V}{9,86\lambda}.\Delta P \qquad (4\text{-}6)$$

Thay số vào (4-6) ta được:

$$\Delta T = \frac{273.(1,001 - 1,098).18.2}{9,86 \times 5996,63} = -0,016$$

Ở 3 atm nhiệt độ nóng chảy của nước đá là:

$$T = 272,984K \text{ hay } -0,016^{\circ}C$$

Vậy nhiệt độ nóng chảy của nước đá thay đổi ít theo áp suất.

(ii). Áp dụng (4-4) cho quá trình hoá hơi: (bay hơi, thăng hoa)

Xét quá trình bay hơi:

Lỏng (l) $\rightleftharpoons$ Hơi (h)

Đối với quá trình bay hơi:

$\lambda > 0$ (thu nhiệt)

$\Delta V > 0$ (ΔV luôn luôn dương vì V_h luôn luôn lớn hơn V_l rất nhiều).

Do đó:

$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T.\Delta V} > 0$: luôn luôn dương. Nghĩa là áp suất hơi của chất lỏng bao giờ cũng tăng theo nhiệt độ.

Nếu xem $V_h >> V_l$; $\Delta V \approx V_h$ và giả sử hơi tuân theo định luật khí lý tưởng thì:

$$V_h = \frac{R.T}{P}$$

Thay: $\Delta V = V_h = \frac{R.T}{P}$ vào (4-4) ta được:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda.P}{R.T^2} \qquad (4\text{-}7)$$

Hay: $$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\lambda}{R.T^2} \qquad (4\text{-}7')$$

Tích phân (4-7') ta được:

$$\ln P = \int \frac{\lambda}{R.T^2} dT + j \qquad (4\text{-}8)$$

j là hằng số tích phân và được gọi là hằng số hoá học của các chất (ta đã nói đến trong công thức (3-19), phụ thuộc bản chất từng chất).

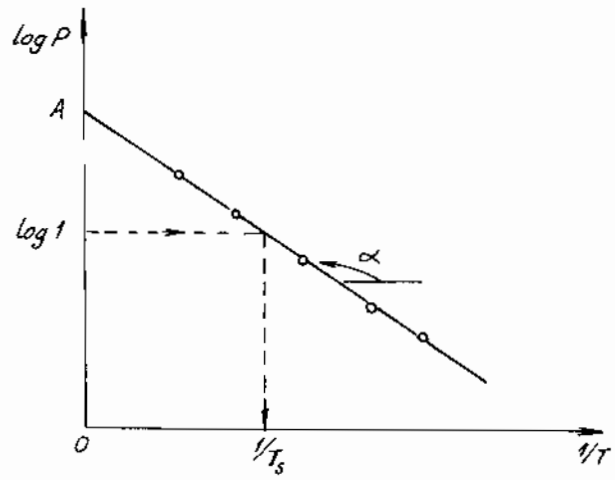
Nếu λ = const (trong khoảng nhiệt độ hẹp λ = const) thì (4-8) có dạng:

$$\ln P = -\frac{\lambda}{R}.\frac{1}{T} + j \qquad (4\text{-}9)$$

Hay: $$\log P = -\frac{\lambda}{19,14}.\frac{1}{T} + \text{const} \qquad (4\text{-}10)$$

Với: $$\text{const} = \frac{j}{2,303}$$

Từ (4-10), ta thấy logP là một hàm bậc nhất của $\frac{1}{T}$. Tiến hành thực nghiệm đo các giá trị của P ở các nhiệt độ T khác nhau, rồi lập đồ thị, trục tung ghi các giá trị logP, trục hoành ghi các giá trị $\frac{1}{T}$ (hình 4-2).



Hình 4-2. Sự phụ thuộc của logP vào $\frac{1}{T}$.

Từ đồ thị ta xác định được:

$$tg\alpha = -\frac{\lambda}{19,14}$$

$$\lambda = -19,14.tg\alpha$$

Ứng với giá trị logP (P = 1 atm) sẽ tìm được giá trị $\frac{1}{T_s}$ (theo chiều mũi tên của đường chấm chấm), T_s - nhiệt độ sôi của chất lỏng trong điều kiện P = 1 atm.

Mặt khác ta còn xác định được const = OA, do đó có thể xác định được j.

Tóm lại, đo áp suất hơi bão hoà của chất lỏng ở các nhiệt độ khác nhau chúng ta sẽ xác định được nhiệt bay hơi của chất lỏng đó và hằng số tích phân trong (4-10).

Đối với quá trình thăng hoa ta cũng có kết quả tương tự, còn λ trong (4-7), (4-8), (4-9) và (4-10) là nhiệt thăng hoa phân tử).

4.2.2. Biểu đồ trạng thái của hệ một cấu tử

Trạng thái của hệ 1 cấu tử có thể biểu diễn bởi phương trình liên hệ giữa các thông số của hệ. Thí dụ: đối với khí lý tưởng, trạng thái của hệ được biểu diễn bởi phương trình:

$$P.V = n.R.T$$

Nhưng các hệ ta hay gặp không chỉ là hệ một pha khí lý tưởng mà là hệ đị thể nhiều pha. Nếu dùng phương trình trạng thái để biểu diễn một hệ như thế thì rất phức tạp. Do đó, người ta thường biểu diễn trạng thái của hệ bằng các biểu đồ.

Trạng thái của hệ được hoàn toàn xác định bởi 3 thông số: áp suất, nhiệt độ và thể tích riêng: P, V, T. Vì thế biểu đồ không gian gồm 3 trục thẳng góc với nhau, trên đó ghi tương ứng các giá trị P, V, T. Nếu khảo sát trong điều kiện 1 thông số nào đó của hệ là không đổi thì ta có các biểu đồ phẳng:

Khi V = const có biểu đồ đẳng tích (P - T)

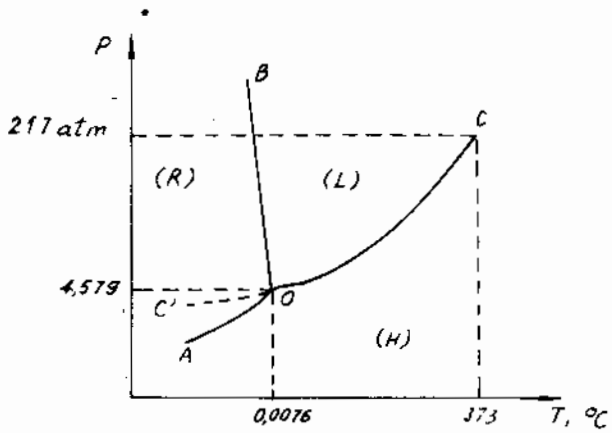
Khi P = const ta có biểu đồ phẳng đẳng áp: (T - V)

Khi T = const ta có biểu đồ phẳng đẳng nhiệt: (P - V)

Tuỳ theo yêu cầu nghiên cứu mà ta sử dụng những biểu đồ thích hợp. Sau đây chúng ta xét biểu đồ trạng thái (P, T) của nước để làm thí dụ:

(i). Biểu đồ trạng thái (P - T) của H_2O ở áp suất thấp

Ở miền áp suất thấp biểu đồ trạng thái (P - T) của H_2O như hình (4-3) (vẽ không theo tỷ lệ xích).



Hình 4-3. Biểu đồ trạng thái (P - T) của H_2O ở áp suất thấp.

Biểu đồ chia làm ba miền bởi các đường OA, OB, OC.

Miền AOB (R), biểu diễn trạng thái của hệ ở pha rắn.

Miền BOC (L), biểu diễn trạng thái của hệ ở pha lỏng.

Miền AOC (H) - pha hơi.

Đường OA: biểu diễn quan hệ áp suất hơi của pha rắn với nhiệt độ (gọi tắt là đường thăng hoa).

Đường OB: biểu diễn quan hệ áp suất và nhiệt độ nóng chảy (gọi là đường nóng chảy).

Đường OC: biểu diễn quan hệ áp suất hơi của pha lỏng với nhiệt độ (gọi tắt là đường bay hơi).

Điểm O là điểm cân bằng của ba pha: rắn, lỏng, hơi - điểm ba. Ngoài ra, còn có đường OC - gọi là đường chậm đông (ở 1 atm nước kết tinh ở 0°C, nhưng nếu dưới 0°C mà nước vẫn chưa kết tinh thì gọi là nước chậm đông). Điểm C là điểm tới hạn của nước(373°C, 217 atm).

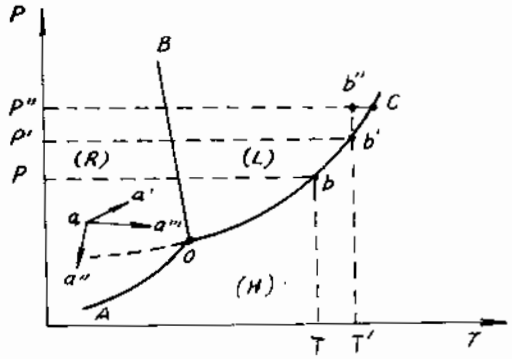
Các đường OA, OB, OC được xác định bởi phương trình *Clausius* (4-4) và (4-7).

(ii). Áp dụng quy tắc pha để phân tích biểu đồ

Trong các miền (R), (H), và (L) hệ chỉ có một pha nên số bậc tự do bằng:

$$C = K - \phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Hệ hai biến, nghĩa là có 2 thông số (áp suất, nhiệt độ) có thể thay đổi tuỳ ý mà số pha vẫn không đổi ($\phi = 1$). Giả sử hệ là một pha rắn biểu diễn tại điểm a, (hình 4-4).



Hình 4-4. Biểu đồ trạng thái (P - T) của H_2O ở áp suất thấp.

Ta thay đổi tuỳ ý áp suất, nhiệt độ đến các điểm a', a'' và a''' thì hệ vẫn là một pha (rắn).

Trên các đường OA, OB, OC hệ là hai pha nên số bậc tự do là:

$$C = K - 2 + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Hệ một biến, nghĩa là trong hai thông số đặc trưng cho hệ (áp suất và nhiệt độ) thì chỉ một trong hai thông số đó biến đổi tuỳ ý, còn thông số kia phải thay đổi theo.

Giả sử hệ được biểu diễn tại b với toạ độ (P, T), tại đó hệ gồm 2 pha lỏng và hơi. Nếu nhiệt độ thay đổi tuỳ ý đến T' thì áp suất phải nhận một giá trị xác định P' (tương ứng với b' trên OC), nếu chọn áp suất bất kỳ, chẳng hạn là P'' thì ứng với trạng thái (T', P'') hệ chỉ còn một pha (H_2O lỏng) biểu diễn ở b''.

Tại điểm O, hệ là 3 pha:

$$C = 1 - \phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

Hệ không biến, tại đó áp suất, nhiệt độ của hệ hoàn toàn xác định (P = 4,579 mm Hg, T = 273,0076K). Nếu thay đổi tuỳ ý một hoặc cả hai thông số thì hệ sẽ từ ba pha chuyển thành hệ hai pha hay một pha.

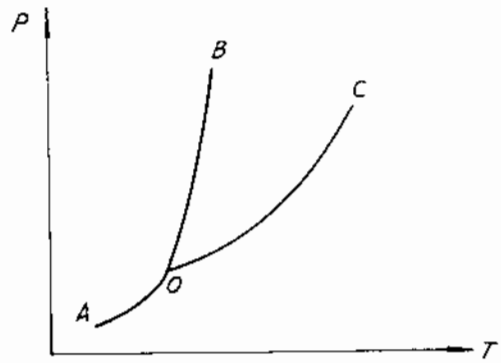
Ghi chú: đối với hệ H_2O, đường OB nghiêng về bên trái. Vì:

$$V_r > V_l$$

$$\Delta V < 0$$

$$\frac{dT}{dP} = - 0,00753$$

Còn đa số các hệ đều có đường OB nghiêng về bên phải như (hình 4-5).



Hình 4-5. Biểu đồ trạng thái (P - T) của hệ có $\Delta V = V_l - V_r > 0$.

4.3. HỆ HAI CẤU TỬ

Hệ hai cấu tử được hoàn toàn xác định bởi ba thông số: áp suất, nhiệt độ và nồng độ một cấu tử (vì biết nồng độ của một cấu tử này thì sẽ suy ra nồng độ của cấu tử kia).

Vì thế, biểu đồ biểu diễn trạng thái của hệ hai cấu tử là biểu đồ không gian ba chiều nhưng khi:

P = const ta có biểu đồ phẳng đẳng áp (T - C)

T = const ta có biểu đồ phẳng đẳng nhiệt (P - C)

C = const ta có biểu đồ phẳng đẳng mức (nồng độ) (P - T)

Nồng độ của hệ có thể biểu diễn theo những cách khác nhau: phần trăm khối lượng, phân tử phần [1] v.v...

Các biểu đồ đó được xây dựng từ những phương pháp thực nghiệm hay bằng con đường thuần tuý nhiệt động học gọi là phương pháp "nhiệt động hình học".

Ở cuối chương này chúng ta sẽ nói về cách xây dựng những biểu đồ đó. Bây giờ chúng ta xét một số trường hợp thường gặp. Đối với hoá học và luyện kim thì biểu đồ đẳng áp (T - C) hay được sử dụng để nghiên cứu các quá trình kết tinh, nóng chảy, bay hơi, hoà tan, v.v...

4.3.1. Hệ hai cấu tử ở trạng thái lỏng tan lẫn vào nhau có giới hạn

Giả sử A và B là hai chất lỏng tan lẫn vào nhau có giới hạn (có mức độ). Thoạt tiên, cho vài giọt B vào một lượng lớn A, B tan hết, hệ là dung dịch lỏng đồng thể. Tiếp tục thêm B thì nồng độ của B trong A tăng lên. Sau khi A đạt đến trạng thái bão hòa B nếu cứ tiếp tục thêm B thì hệ sẽ trở thành dị thể 2 pha: pha lỏng của B bão hoà A (gọi tắt là lớp B) và pha lỏng của A bão hoà B (gọi tắt là lớp A).

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến độ tan lẫn của hai chất lỏng. Chúng ta thường gặp các trường hợp:

(i). Trường hợp độ hoà tan tăng theo nhiệt độ

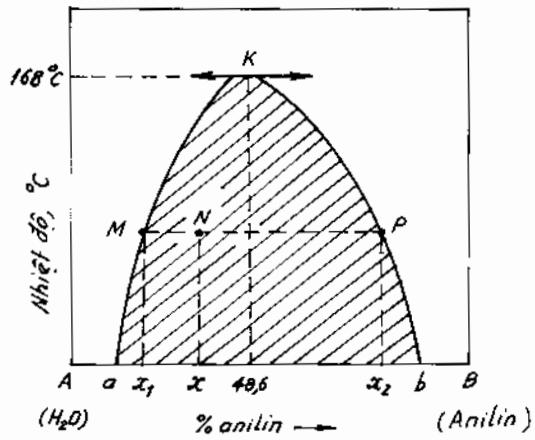
Thí dụ: hệ nước - anilin.

Giới thiệu biểu đồ: Hình 4-6 là biểu đồ đẳng áp mô tả quan hệ giữa độ hoà tan của anilin và nước được xác định bằng thực nghiệm.

Trong hình 4-6, điểm A biểu diễn thành phần 100% H_2O và 0% anilin. Điểm B biểu diễn 100% anilin và 0% H_2O. Đi từ A đến B nồng độ H_2O giảm dần, anilin tăng dần.

---

[1] Các cách biểu diễn nồng độ sẽ được nhắc lại ở chương 5



Hình 4-6. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ H_2O - anilin.

Biểu đồ chia làm hai phần: phần trong đường aKb (phần gạch chéo) là miền dị thể, phần ngoài là đồng thể.

Thí dụ: Tại N hệ dị thể chia thành hai lớp (hai pha lỏng).

Đường aK biểu diễn độ hoà tan của anilin trong nước theo nhiệt độ hay gọi tắt là đường biểu diễn nồng độ của *lớp nước* (nước nhiều, anilin ít). Đường Kb biểu diễn nồng độ *lớp anilin* (anilin nhiều, nước ít) theo nhiệt độ.

K là điểm tới hạn, tại đó thành phần của hai lớp như nhau.

Qua đồ thị ta thấy khi nhiệt độ tăng thì độ hoà tan của anilin trong nước và nước trong anilin đều tăng (hình 4-6).

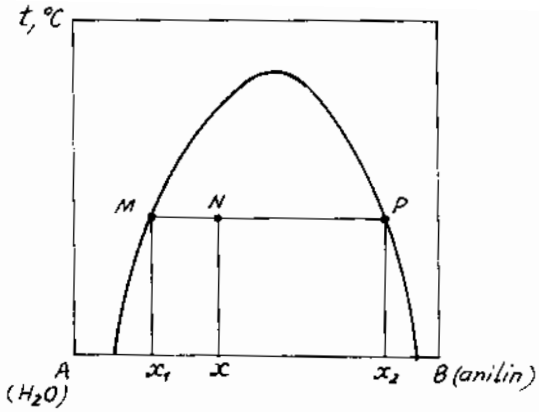
Để tính *lượng* các pha nằm cân bằng với nhau chúng ta thiết lập *quy tắc đòn bẩy*.

Quy tắc đòn bẩy.

Thí dụ: hệ được biểu diễn ở N (hình 4-7) là dị thể, phân thành hai lớp: lớp anilin được biểu diễn bởi điểm P có thành phần là x_2, lớp nước bởi M có thành phần x_1. Hỏi trong hệ đó khối lượng của lớp nước với lớp anilin là bao nhiêu?

Lớp nước: anilin trong nước

Lớp anilin: nước trong anilin



Hình 4-7. Biểu đồ đẳng áp (T - C) dùng để minh hoạ quy tắc đòn bẩy.

Giả sử gọi g là khối lượng của toàn hệ, g_1 là khối lượng của lớp nước, g_2 là khối lượng của lớp anilin.

Thì: $g = g_1 + g_2$ (a)

Giả sử gọi: x là thành phần của hệ (tính theo % anilin);

x_1 là thành phần lớp nước (tính theo % anilin);

x_2 là thành phần lớp anilin (tính theo % anilin);

ta thấy rằng:

khối lượng anilin trong toàn hệ bằng khối lượng anilin trong lớp nước + khối lượng anilin trong lớp anilin.

Nghĩa là:

$$x.\frac{g}{100} = x_1.\frac{g_1}{100} + x_2.\frac{g_2}{100}$$

Theo (a) thì:

$$x.\frac{(g_1 + g_2)}{100} = x_1.\frac{g_1}{100} + x_2.\frac{g_2}{100}$$

Giải ra ta được:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{x_2 - x}{x - x_1} = \frac{PN}{NM} \qquad (4\text{-}11)$$

Đó là biểu thức toán của quy tắc đòn bẩy [1].

Quy tắc này giúp ta tính được lượng của mỗi pha (lớp) khi biết lượng của toàn hệ và thành phần của hệ, của các pha.

Thí dụ: lượng hệ là 1 kg, $x_2 = 60\%$, $x_1 = 10\%$, $x = 20\%$

Áp dụng (4-11):

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{x_2 - x}{x - x_1} = \frac{60 - 20}{20 - 10} = \frac{40}{10}$$

Hay: $$\frac{g_1}{g_1 + g_2} = \frac{40}{10 + 40} = \frac{4}{5}$$

$$g_1 = (g_1 + g_2).\frac{4}{5} = 1.\frac{4}{5} = 0{,}8\text{kg}$$

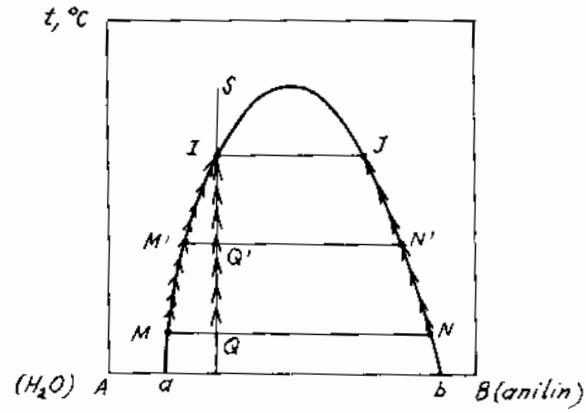
$$g_2 = 0{,}2 \text{ kg}$$

Đối với các hệ dị thể gồm 2 cấu tử và 2 pha khác đều áp dụng được quy tắc đòn bẩy (4-11).

Phân tích biểu đồ:

Vận dụng quy tắc đòn bẩy và quy tắc pha để phân tích các quá trình:

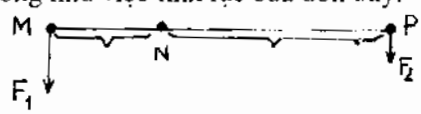
- Quá trình đun nóng hệ Q (hình 4-8)



Hình 4-8. Biểu đồ đẳng áp (T - C) dùng để minh hoạ quá trình đun nóng.

[1] Sở dĩ có tên là quy tắc đòn bẩy vì nó giống như việc tính lực của đòn bẩy:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{NP}{NM}$$



Tại Q, hệ phân thành hai lớp, lớp nước biểu diễn bởi M, lớp anilin bởi N. Nếu nhiệt độ thay đổi thì độ hoà tan (thành phần các lớp) phải thay đổi theo.

Thật vậy, theo quy tắc pha, khi P = const:

$$C = K - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Hệ một biến, vậy trong hai tham số đặc trưng cho hệ là nhiệt độ và nồng độ, thì khi nhiệt độ thay đổi bắt buộc nồng độ phải thay đổi theo.

Trong quá trình đun nóng, điểm hệ Q tiến dần đến Q' (nhiệt độ tăng dần, thành phần của hệ không đổi) các điểm pha tiến dần từ M đến M', N đến N'.

Các điểm Q', M' và N' thẳng hàng vì cùng một nhiệt độ (điều kiện cân bằng pha thứ nhất). Áp dụng quy tắc đòn bẩy (4-11) tại điểm Q, ta tính được:

$$\frac{\text{Lượng lớp anilin}}{\text{Lượng lớp nước}} = \frac{g_a}{g_n} = \frac{Q'M'}{Q'N'} \qquad (b)$$

Tiếp tục đun nóng thì Q' sẽ tiến dần đến I, M' cũng tiến dần đến I, N' sẽ tiến tới J.

Ta lưu ý đến biểu thức (b) thì thấy rằng theo quá trình đun nóng, khoảng cách Q'M' bé dần và tiến tới không, nghĩa là lượng lớp anilin sẽ giảm dần, khi hệ đến I thì lớp anilin biến mất chỉ còn lại lớp nước có thành phần tương ứng ở I (đúng bằng thành phần ban đầu của hệ). Đến đây hệ trở nên đồng thể.

Nếu được tiếp tục đun nóng thì hệ sẽ chuyển dần từ I đến S.

- *Quá trình thêm đẳng nhiệt anilin vào hệ P* (hình 4-9).

Thêm anilin vào hệ P thì thành phần anilin trong hệ tăng dần. Điểm hệ chuyển từ P đến M (hình 4-9).

Đến M thì hệ trở nên bão hoà anilin và xuất hiện 1 giọt lớp anilin đầu tiên có thành phần ở N. Tiếp tục thêm anilin thì điểm hệ tiến dần từ M đến N - còn điểm pha (điểm biểu diễn lớp anilin và lớp nước) vẫn nằm nguyên ở M và N.

Thật vậy, vì P, T = const nên theo quy tắc pha *Gibbs* (4-3):

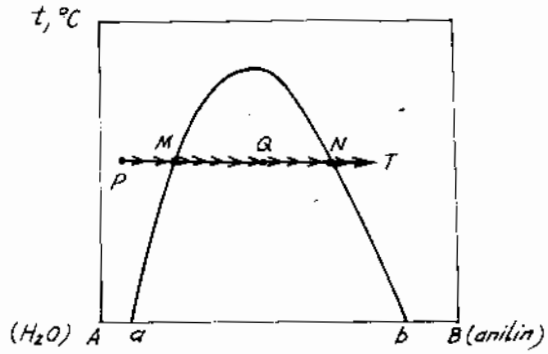
$$C = K - \phi = 2 - 2 = 0$$

C = 0 có nghĩa là nồng độ các lớp được xác định tại M và N. Tuy nhiên lượng các lớp thì thay đổi.

Thí dụ: Khi hệ đến Q thì:

$$\frac{\text{Lượng lớp nước}}{\text{Lượng lớp anilin}} = \frac{g_n}{g_a} = \frac{QN}{QM} \qquad (c)$$

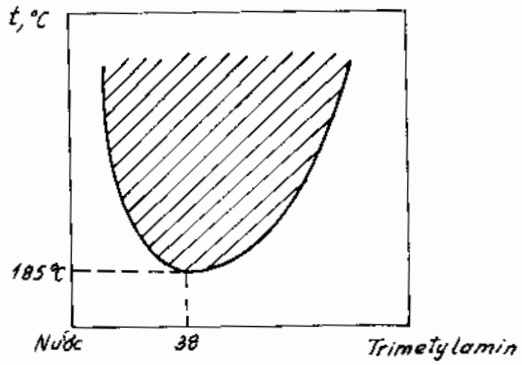
Điểm hệ tiến dần từ Q đến N (càng thêm anilin vào hệ) thì theo (c) ta thấy QN bé dần nghĩa là lượng lớp nước ít dần, lượng lớp anilin tăng lên. Đến N thì lớp nước biến mất, hệ chỉ còn lại lớp anilin và trở thành đồng thể. Nếu tiếp tục thêm anilin nữa thì điểm hệ sẽ chuyển theo NT.



Hình 4-9. Biểu đồ đẳng áp (T – C) dùng để minh họa quá trình thêm đẳng nhiệt anilin.

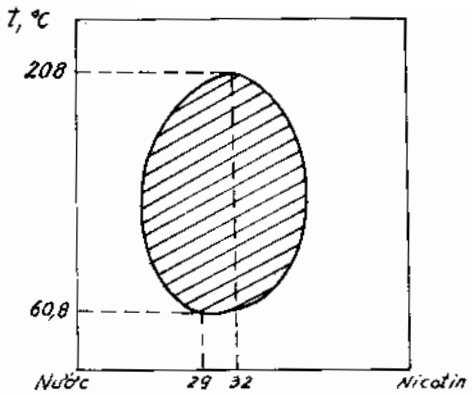
(ii). Các trường hợp khác

Trong thực tế còn gặp hệ có độ hoà tan giảm khi nhiệt độ tăng (hệ có điểm hoà tan tới hạn dưới). Thí dụ: hệ nước - trimetylamin (hình 4-10).



Hình 4-10. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ H_2O - trimetylamin.

Đặc biệt, còn thấy các hệ vừa có điểm hoà tan trên và có điểm hoà tan tới hạn dưới (hình 4-11).



Hình 4-11. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ H_2O - nicotin.

4.3.2. Hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và ở trạng thái rắn không tạo thành dung dịch (dung dịch rắn)

Ví dụ:

- Các hệ muối: NH_4Cl - H_2O, $NaNO_3$ - H_2O v.v...

- Các hệ kim loại: Pb - Ag, v.v...

- Các hệ oxyt: CaO - MgO, v.v...

(i). Giới thiệu biểu đồ đẳng áp

Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ được xác định bằng thực nghiệm và có dạng như hình 4-12 .

Trong hình 4-12, trục tung ghi nhiệt độ:

T_A nhiệt độ nóng chảy của chất A nguyên chất.

T_B nhiệt độ nóng chảy của chất B nguyên chất.

Trục hoành ghi nồng độ:

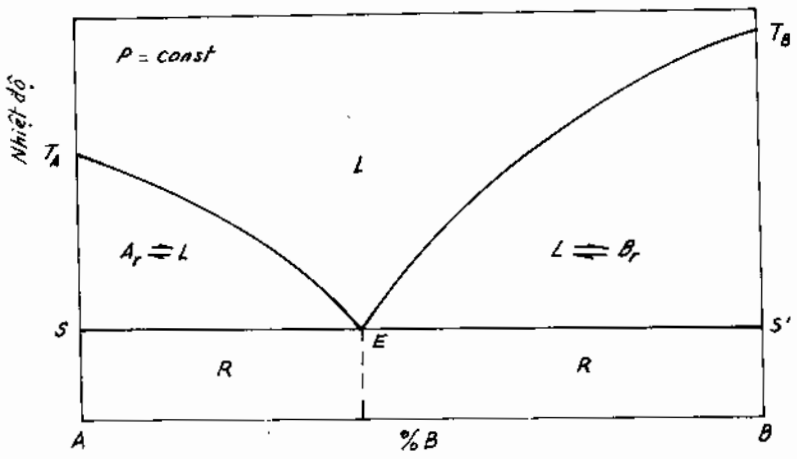
A: Biểu diễn nồng độ 100% A, 0%B.

B: Biểu diễn nồng độ 100% B, 0%A.

Đồ thị được chia ra các miền:

Miền L (phía trên đường T_AET_B) là miền biểu diễn trạng thái lỏng của hệ.

Miền (A $\leftrightharpoons$ L) (trong tam giác cong ST_AE) là miền dị thể, tồn tại cân bằng giữa rắn A nguyên chất và dung dịch lỏng tương ứng.



Hình 4-12. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và dung dịch rắn.

Miền ($B \rightleftharpoons L$) (trong tam giác cong ST_BE) là miền dị thể, tồn tại cân bằng giữa rắn B nguyên chất và dung dịch lỏng tương ứng.

Miền (R) (trong hình chữ nhật ABS'S) là miền rắn, bao gồm rắn A và B.

Điểm E gọi là điểm otecti, tại đó kết tinh đồng thời cả A lẫn B.

Đường T_AE là đường biểu diễn nồng độ của dung dịch bão hoà chất A phụ thuộc nhiệt độ.

Đường T_BE là đường biểu diễn nồng độ của dung dịch bão hoà chất B phụ thuộc nhiệt độ.

Đối với hệ muối - nước điểm E còn gọi là cryohydrat.

(ii). Phân tích biểu đồ

Vận dụng quy tắc pha, quy tắc đòn bẩy để phân tích một vài quá trình.

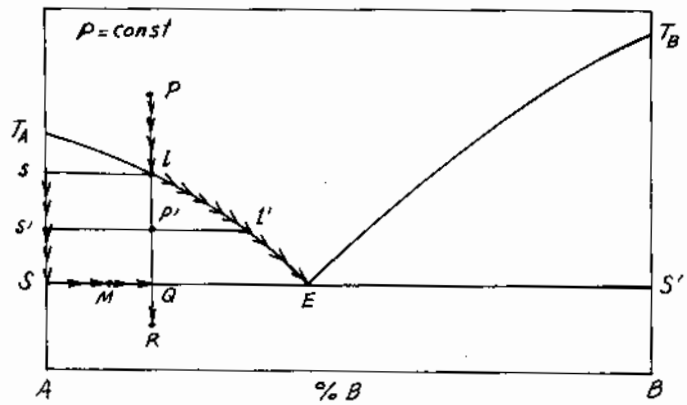
Quá trình kết tinh:

Hệ ban đầu - giả sử được biểu diễn tại P (hình 4-13) - là ở trạng thái lỏng. Nếu ta lấy nhiệt của hệ (làm lạnh) thì điểm hệ (điểm biểu diễn trạng thái của hệ) chuyển dần từ P đến l (trong giai đoạn đó nhiệt độ của hệ giảm dần, thành phần của lỏng vẫn không thay đổi) khi hệ đến l thì bắt đầu bão hoà A. Một tinh thể rắn A đầu tiên xuất hiện ở s (cùng nhiệt độ với l và trong pha rắn chỉ có A nguyên chất nghĩa là 100% A).

Bắt đầu từ đây hệ là dị thể 2 pha.

Vậy: C = K - ϕ + 1 = 2 - 2 + 1 = 1 hệ một biến nghĩa là khi nhiệt độ thay đổi thì nồng độ dung dịch lỏng cũng phải thay đổi theo.

Giả sử làm lạnh hệ đến P' thì điểm lỏng (điểm biểu diễn trạng thái của pha lỏng) chuyển đến l', điểm rắn đến s', ba điểm P', l', s' cùng nằm trên đường song song với trục hoành (trên đường đẳng nhiệt).



Hình 4-13. Biểu đồ đẳng áp (T - C) dùng để minh hoạ quá trình kết tinh.

Tại đó:

$$\frac{\text{Lượng rắn A}}{\text{Lượng lỏng}} = \frac{P'l'}{P's'}$$

Khi điểm hệ vừa đến Q thì điểm lỏng vừa đến E, điểm rắn vừa đến S.

Đến E, dung dịch lỏng bão hoà cả B nên kết tinh đồng thời cả rắn B. Bây giờ là hệ dị thể 3 pha: rắn A, rắn B và lỏng.

C = K - ϕ + 1 = 2 - 3 + 1 = 0, hệ không biến, nghĩa là trong quá trình kết tinh cả rắn A lẫn rắn B thì nhiệt độ và nồng độ của lỏng không đổi: điểm lỏng vẫn nằm nguyên ở E, điểm hệ nằm nguyên ở Q.

Bây giờ do kết tinh cả rắn B nên trong pha rắn không phải là 100% A nữa mà hàm lượng của rắn A trong pha rắn giảm dần, hàm lượng của rắn B tăng dần. Điểm rắn chung (biểu diễn nhiệt độ và thành phần của rắn A, rắn B) sẽ chuyển từ s đến Q.

Giả sử điểm rắn đến M thì:

$$\frac{\text{Lượng lỏng}}{\text{Lượng rắn (A, B)}} = \frac{MQ}{QE}$$

Khi điểm rắn chung đến Q thì quá trình kết tinh kết thúc vì MQ → 0 hay lượng lỏng → 0, giọt lỏng cuối cùng đã kết tinh xong.

Sau đó toàn bộ khối rắn (A, B) được làm nguội theo hướng QR.

Ghi chú:

1. Nếu phân tích quá trình kết tinh một hệ lỏng ở bên phải E thì cũng tương tự nhưng chỉ khác là thoát tiên kết tinh ra B.

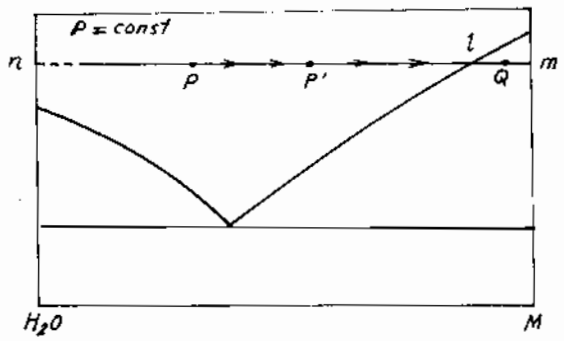
2. Khi lỏng đến E thì bắt đầu kết tinh ra rắn A và rắn B theo tỷ lệ nhất định. Người ta gọi lỏng ở E là lỏng ơtecti, rắn kết tinh tại E là rắn ơtecti không phải là hợp chất hoá học mà là một hỗn hợp cơ học của những tinh thể rất mịn của A và B xen kẽ nhau. Khi áp suất thay đổi thì thành phần và nhiệt độ của ơtecti cũng thay đổi.

Quá trình nóng chảy: thí dụ phân tích quá trình nóng chảy hệ R thì quá trình diễn ra ngược với quá trình kết tinh (học sinh tự phân tích).

Quá trình bay hơi đẳng nhiệt:

Quá trình này có ý nghĩa thực tế đối với các hệ muối nước.

Hình 4-14 là biểu đồ đẳng áp của hệ H_2O - muối (M).



Hình 4-14. Biểu đồ đẳng áp (T - C) dùng để minh hoạ quá trình bay hơi đẳng nhiệt.

Giả sử làm bay hơi đẳng nhiệt hệ P (hình 4-14). Do H_2O bay hơi nên nồng độ của muối trong dung dịch tăng dần. Điểm hệ chuyển dần từ P đến l.

Giả sử hệ đến P' thì áp dụng quy tắc đòn bẩy ta có:

$$\frac{\text{Lượng nước bay hơi}}{\text{Lượng hệ (dung dịch) còn lại}} = \frac{\overline{PP'}}{\overline{Pn}}$$

Khi đến l, dung dịch bão hoà M, một tinh thể muối M đầu tiên kết tinh ra tại m. Bấy giờ hệ là dị thể hai pha.

C = K - ϕ = 2 - 2 = 0 nghĩa là nồng độ của dung dịch từ đây không thay đổi nữa cứ nằm nguyên ở l cho đến khi nước bay hơi hết.

Vì nước bay hơi dần nên điểm hệ chuyển dần từ l đến m. Giả sử điểm hệ đến Q thì:

$$\frac{\text{Lượng dung dịch}}{\text{Lượng muối M đã kết tinh}} = \frac{\overline{Qm}}{\overline{Ql}}$$

Khi điểm hệ đến m thì lỏng bay hơi hết Qm → 0.

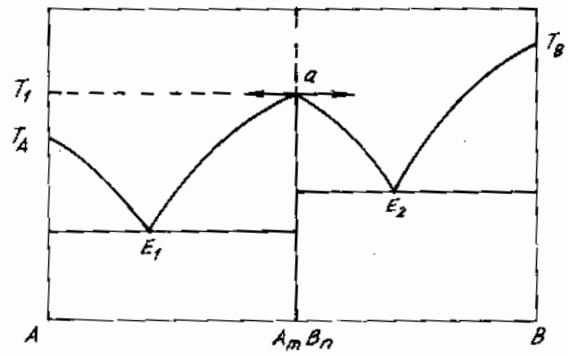
4.3.3. Hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học và không tạo thành dung dịch rắn

Trước hết ta xét trường hợp tạo thành hợp chất hoá học bền.

(i). Hợp chất hoá học bền

Giả sử cấu tử A và B có thể tạo ra hợp chất hoá học bền A_mB_n.

Hợp chất này khi nóng chảy không phân ly ra A và B thì biểu đồ có dạng như (hình 4-15).



Hình 4-15. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học bền không phân ly và không tạo thành dung dịch rắn

Trong hình 4-15:

T_A: nhiệt độ nóng chảy của A nguyên chất;

T_B: nhiệt độ nóng chảy của B nguyên chất;

T_1: nhiệt độ nóng chảy của A_mB_n;

E_1: điểm ơtecti của A và A_mB_n;

E_2: điểm ơtecti của A_mB_n và B.

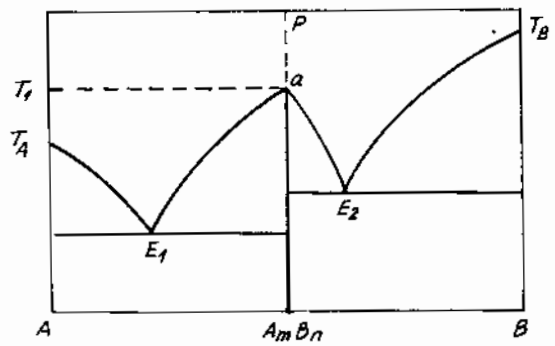
Ta thấy biểu đồ này như do 2 biểu đồ của 2 cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học ghép lại.

Phân tích quá trình kết tinh một hệ ở bên trái hay bên phải A_mB_n đều giống như trường hợp trên.

Kết tinh hệ P (đúng thành phần A_mB_n) tương tự như quá trình kết tinh một chất nguyên chất: Nếu làm lạnh hệ P thì nhiệt độ của hệ giảm dần, điểm hệ đi từ P đến a.

Đến a thì hệ kết tinh ra A_mB_n rắn. Trong quá trình kết tinh A_mB_n rắn nhiệt độ của hệ vẫn giữ nguyên ở T_1. Khi kết tinh xong nhiệt độ mới giảm.

Nếu khi nóng chảy, A_mB_n phân ly một phần thành A, B thì biểu đồ có dạng (hình 4-16):



Hình 4-16. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học bền có bị phân ly và không tạo thành dung dịch rắn.

Chỉ khác với trường hợp trên điểm a là điểm cực đại của đường cong E_1aE_2. Trong trường hợp muối phân ly, a là điểm cắt của hai đường cong E_1a và E_2a.

Sự kết tinh những hệ có thành phần bên trái điểm P thì như trường hợp hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và không tạo thành dung dịch rắn ở trên.

Bấy giờ ta phân tích quá trình kết tinh những hệ bên phải điểm P.

(a). Kết tinh hệ L (có thành phần bên phải D)

Khi nhiệt độ hạ đến 1 thì bắt đầu xuất hiện tinh thể B đầu tiên ở s. Tiếp tục làm lạnh, khi điểm hệ vừa đến Q thì rắn vừa đến T, lỏng vừa đến P - Bắt đầu từ đây hệ kết tinh ra A_mB_n rắn.

Hệ gồm ba pha: rắn B, rắn A_mB_n và lỏng. Bây giờ độ tự do của hệ là:

C = K - 3 + 1 = 2 - 3 + 1 = 0 hệ không biến.

Tại đây nhiệt độ kết tinh, nồng độ của lỏng P không đổi.

Điểm hệ nằm nguyên ở Q, điểm lỏng nằm nguyên ở P cho đến khi lỏng kết tinh xong.

Từ hình 4-18 ta thấy thành phần của rắn A_mB_n khác thành phần của lỏng P (trong rắn A_mB_n hàm lượng của B lớn hơn so với B trong lỏng P) vậy muốn kết tinh ra rắn A_mB_n mà thành phần của lỏng vẫn không đổi thì một phần rắn B đã kết tinh trước kia bây giờ phải tan ra.

$$B_{(r)} + \text{lỏng P} = A_mB_{n\,(r)} + Q$$

B tan ra để lỏng P có thành phần không đổi.

Q: nhiệt toả ra để giữ nhiệt độ không đổi.

Trong quá trình kết tinh rắn A_mB_n thì điểm rắn chung đi dần từ T đến Q.

Giả sử điểm rắn chung đến K thì:

$$\frac{\text{Lượng lỏng P}}{\text{Lượng rắn chung B, } A_mB_n} = \frac{QK}{QP}$$

Khi điểm rắn đến Q thì quá trình kết tinh kết thúc.

$KQ \rightarrow 0$ nghĩa là lượng lỏng $\rightarrow 0$ (cạn hết).

Sau đó toàn bộ khối rắn B, A_mB_n được làm nguội theo đường QR.

Dùng quy tắc đòn bẩy ta cũng tính được lượng rắn B và lượng A_mB_n trong khối rắn đó là:

$$\frac{\text{Lượng rắn B}}{\text{Lượng rắn } A_mB_n} = \frac{QD}{QT}$$

(b). Kết tinh hệ M (có thành phần đúng D) (hình 4-18)

Cũng tương tự như quá trình kết tinh hệ L, khi điểm rắn chung đến trùng với D thì quá trình kết tinh kết thúc.

Nhưng khác với ở trên là khi pha lỏng vừa kết tinh xong thì B cũng vừa tan hết.

Thật vậy, giả sử điểm rắn chung mới đến S, thì:

$$\frac{\text{Lượng rắn B}}{\text{Lượng rắn } A_mB_n} = \frac{SD}{ST}$$

Khi S đến trùng D thì kết tinh xong cũng đúng là lúc SD → 0 hay là B lúc vừa tan hết.

Vậy khối rắn chỉ có A_mB_n rắn.

(c). Kết tinh hệ N (có thành phần bên trái D) (hình 4-18)

Khi điểm hệ đến 0, thì điểm lỏng đến P, điểm rắn đến T. Tại đó có quá trình kết tinh A_mB_n rắn nên hệ không biến, C = 0. Điểm rắn chung sẽ đi dần từ T đến D. Như trên ta đã nói khi điểm rắn đến D thì B tan hết. Hệ chỉ còn 2 pha: rắn A_mB_n và lỏng.

Bây giờ lượng lỏng được xác định:

$$\frac{\text{Lượng lỏng}}{\text{Lượng rắn}} = \frac{OD}{OP}$$

Và: $C = K - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$

Hệ một biến, bắt đầu từ đây (kể từ khi B tan hết), nhiệt độ kết tinh giảm dần, thành phần lỏng cũng thay đổi. Khi điểm hệ đến U thì điểm rắn đến r, điểm lỏng đến E. Tại E, lỏng kết tinh đồng thời cả A_mB_n và A. Hệ lại trở nên không biến - khi điểm rắn chuyển từ r đến trùng với U thì quá trình kết tinh kết thúc.

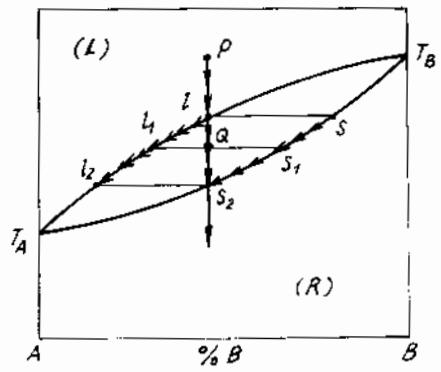
Sau khi kết tinh xong trong rắn có A và A_mB_n.

Nhận xét: Qua sự phân tích trên, ta thấy P cũng là điểm không biến như E, nhưng ở E thì quá trình nhất định sẽ kết thúc tại đó, còn ở P quá trình kết tinh vẫn tiếp diễn và có sự chuyển B sang A_mB_n, vì thế P có tên gọi là *điểm chuyển* hay là điểm peritecti.

4.3.4. Hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học nhưng tạo thành dung dịch rắn

Ở đây pha rắn kết tinh từ dung dịch không phải là cấu tử nguyên chất như 3 trường hợp trên mà là một dung dịch rắn đồng thể tức là tinh thể kết tinh ra là tinh thể hỗn hợp.

Biểu đồ pha của hệ này có dạng như hình 4-19.



Hình 4-19. Biểu đồ đẳng áp (T - C) của hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học nhưng tạo thành dung dịch rắn.

Trong đó: Đường T_AlT_B: biểu diễn quan hệ giữa thành phần lỏng và nhiệt độ gọi tắt là đường lỏng, đường T_AsT_B: biểu diễn quan hệ giữa thành phần rắn và nhiệt độ gọi tắt là đường rắn.

Miền (L) (phía trên đường T_AlT_B) là miền lỏng.

Miền (R) (phía dưới đường T_AsT_B) là miền rắn.

Miền giữa hai đường T_AlT_B và T_AsT_B là miền dị thể rắn lỏng.

Xét quá trình kết tinh hệ P:

Khi làm lạnh, điểm hệ đi dần từ P đến l. Đến l thì bắt đầu xuất hiện tinh thể dung dịch rắn AB đầu tiên tại s.

Nhiệt độ tiếp tục hạ, giả sử điểm hệ đến Q thì điểm lỏng đến l_1, điểm rắn s_1.

Tại đó:

$$\frac{\text{Lượng lỏng}}{\text{Lượng rắn}} = \frac{Qs_1}{Ql_1}$$

Khi điểm hệ đến s_2 thì điểm lỏng đến l_2, điểm rắn cũng đến s_2 tại đó quá trình kết tinh kết thúc.

Trong quá trình kết tinh ta được các tinh thể dung dịch rắn có thành phần khác nhau biến thiên liên tục từ s đến s_2. Nếu quá trình kết tinh vô cùng chậm để các tinh thể đã kết tinh có thể thay đổi thành phần của mình (theo hướng cong $T_B sT_A$) trong quá trình nằm cân bằng với pha lỏng có thành phần mới thì cuối cùng tất cả các tinh thể sẽ có cùng phành phần bằng thành phần hỗn hợp ban đầu P.

Vàng và bạc có khả năng tạo thành dung dịch rắn với mọi thành phần nghĩa là chúng có khả năng tạo thành một dãy tinh thể hỗn hợp mà thành phần vàng có thể biến thiên liên tục từ 0% đến 100%. Điều đó có được là Ag và Au ở cùng nhóm phụ của bảng tuần hoàn các nguyên tố, đặc trưng về tinh thể và bán kính ion rất giống nhau nên có thể cùng kết tinh xen kẽ trong một mạng lưới tinh thể.

Chính vì vậy mà hệ tạo thành dung dịch rắn còn được gọi là hệ đồng hình.

Trong thực tế cũng hay gặp các hệ loại này. Thí dụ: các hệ Au - Pd, Cu - Ni, Cu - Au, NaCl - KCl, NaCl - LiCl, v.v...

4.4. HỆ BA CẤU TỬ

Đối với hệ ba cấu tử, chúng ta chỉ khảo sát hệ trong điều kiện đẳng áp P = const.

Biểu đồ đẳng áp của hệ là một hình lăng trụ đứng, đáy là tam giác đều biểu diễn thành phần của hệ, chiều cao ghi nhiệt độ.

4.4.1. Cách biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử bằng tam giác đều

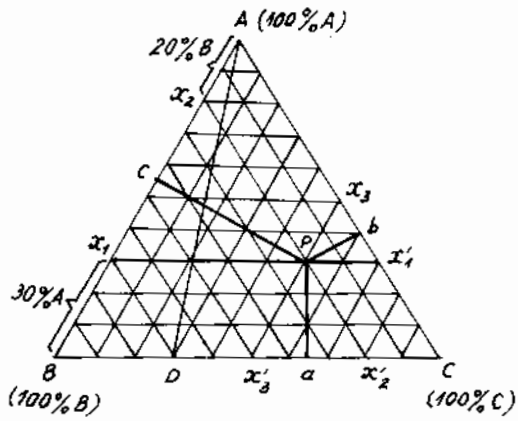
Có nhiều cách biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử, đơn giản và phổ biến hơn là cách biểu diễn bằng tam giác đều.

Ba đỉnh của tam giác ứng với ba cấu tử nguyên chất A, B, C tại các đỉnh biểu diễn 100% A, 100% B và 100% C, (hình 4-20) các cạnh AB, BC, AC biểu diễn thành phần của các hệ hai cấu tử tương ứng. Các điểm trong tam giác ABC biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử.

Muốn biểu diễn thành phần một hệ ba cấu tử ta làm như sau:

Thí dụ: hệ P có 30% A, 20% B, 50% C.

Chia các cạnh của tam giác ra 10 hay 100 phần đều nhau (hình 4-20). Trên cạnh AB và AC ta xác định điểm x_1 và x_1' ứng với thành phần 30% A.



Hình 4-20. Biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử (tam giác thành phần).

Sau đó trên cạnh AB và BC ta xác định điểm x_2 và x_2' ứng với thành phần của B là 20%. Giao điểm P của x_1x_1' và x_2x_2' chính là điểm biểu diễn thành phần của hệ mà ta muốn xác định.

Thật vậy: Từ hình vẽ ta được $Ax_3 = Bx_3' = 50\%$ ứng với thành phần của C là 50%.

Người ta có thể biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử bằng ba đoạn Pa, Pb, Pc nếu chia chiều cao của tam giác ra 10 hay 100 phần đều nhau vì theo tính chất hình học thì tổng của ba đoạn thẳng góc từ một điểm trong tam giác xuống các cạnh bằng chiều cao.

Biểu diễn thành phần theo tam giác đều có những đặc điểm như nhau:

1. Những điểm nằm trên đường song song với cạnh, biểu diễn thành phần của cấu tử ở đỉnh đối diện là không đổi.

Thí dụ: Trên đường x_1x_1' thành phần của A là không đổi và bằng 30%.

2. Những điểm trên đường thẳng đi qua đỉnh biểu diễn tỷ lệ thành phần hai cấu tử ứng với hai đỉnh kia là không đổi.

Thí dụ: Trên đường AD (hình 4-20) tỷ lệ thành phần của B và C là : $\frac{3}{7}$.

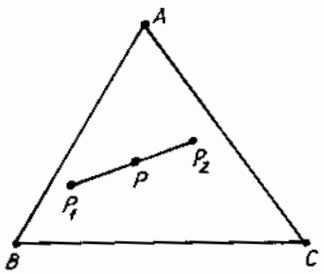
3. Khi giảm nồng độ của một cấu tử thì điểm biểu diễn thành phần của hệ chuyển về phía đối diện với đỉnh biểu diễn cấu tử tương ứng.

Thí dụ: Dọc theo đường AD nồng độ của A giảm dần từ A đến D.

4. Nếu một hệ được tạo bởi hai hệ khác hay phân thành hai hệ khác thì cũng giống như trường hợp hệ hai cấu tử là ba điểm biểu diễn của ba hệ này cũng nằm trên một đường thẳng (quy tắc đường thẳng liên hợp) và sẽ phân bố như thế nào để ba điểm biểu diễn của ba hệ đó tuân theo quy tắc đòn bẩy.

Thí dụ: Hệ P (hình 4-21) có thể phân tích thành hai hệ P_1 và P_2 (hoặc tạo thành từ hai hệ đó) thì P, P_1, P_2 phải thẳng hàng và vị trí của chúng thoả mãn hệ thức:

$$\frac{\text{Lượng } p_1}{\text{Lượng } p_2} = \frac{PP_2}{PP_1}$$



Hình 4-21

4.4.2. Hệ ba cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học, không tạo thành dung dịch rắn

Đây là trường hợp đơn giản nhất. Ngoài ra ta còn gặp nhiều trường hợp khác như hệ tạo thành hợp chất hoá học bền, và không bền, v.v...

(i). Biểu đồ đẳng áp

Biểu đồ đẳng áp T - C là một hình lăng trụ đứng như (hình 4-22).

a, b, c là những điểm nóng chảy của những cấu tử A, B, C nguyên chất.

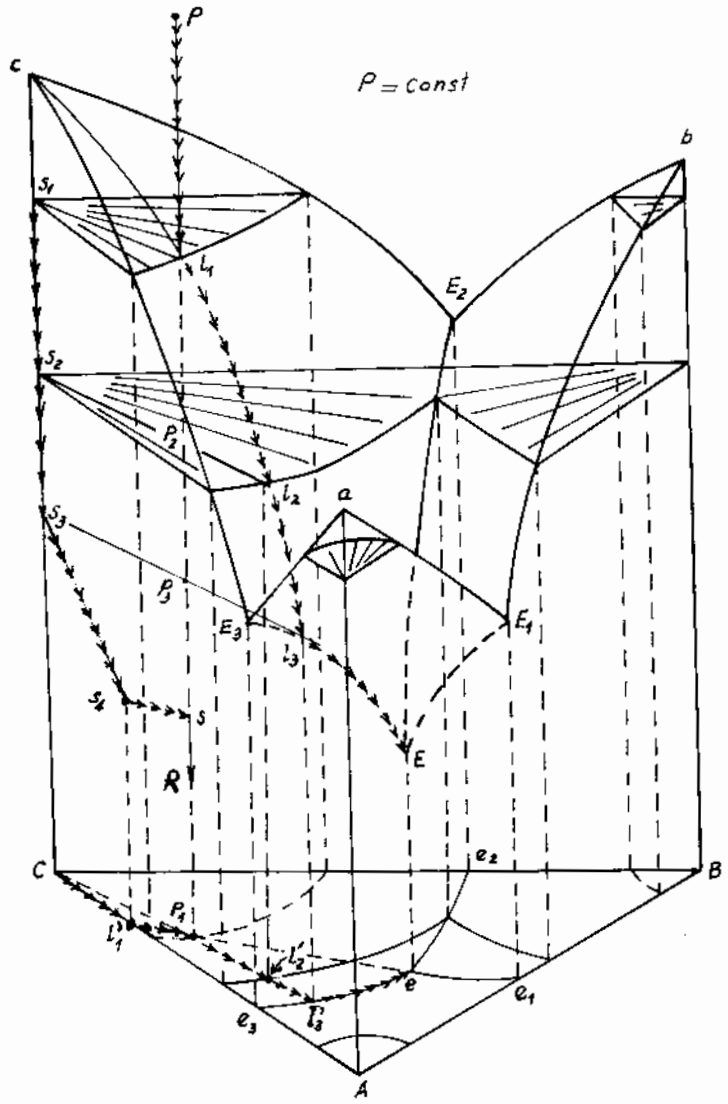
- Các đường aE_1b, cE_2b, cE_3a (ở ba mặt bên của lăng trụ) là những đường kết tinh của ba hệ hai cấu tử tương ứng.

- Vì khi thêm một cấu tử thứ ba thì làm giảm nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp hai cấu tử kia nên khi thêm C vào hỗn hợp ơtecti của A + B (điểm E_1) thì gây ra sự giảm nhiệt độ kết tinh của hệ, do đó ta được đường cong E_1E (đi vào trong lăng trụ) là đường cân bằng giữa hệ lỏng gồm ba cấu tử A, B, C và rắn A, B. Cũng như vậy, ta có đường E_2E và E_3E. Tất cả những đường đó quy tụ tại điểm

E (E gọi là điểm ơtecti ba). Ở đó dung dịch bão hoà cả ba cấu tử hay nói cách khác tại đó kết tinh đồng thời cả rắn A, B, C.

Hình chiếu thẳng góc của E_1, E_2, E_3, E trên tam giác đáy là e_1, e_2, e_3, e; của E_1E, E_2E, E_3E là e_1e, e_2e, e_3e.

- Các mặt aE_1EE_3, bE_1EE_2, cE_2EE_3 chia mặt bão hoà thành các trường kết tinh, tương ứng của A, B và C. Phía trên những trường này hệ là lỏng. Dưới điểm E hệ là rắn với bất kỳ thành phần nào của hệ.



Hình 4-22. Biểu đồ không gian "nhiệt độ - thành phần" của hệ 3 cấu tử.

Hình 4-22 là biểu đồ "nhiệt độ - thành phần" (không gian đa nhiệt) của hệ ba cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học, không tạo thành dung dịch rắn.

(ii). Xét quá trình kết tinh

Để tiện theo dõi quá trình xảy ra trong đồ thị không gian và trong mặt phẳng đáy, bên cạnh điểm biểu diễn trong đồ thị không gian có ghi kèm điểm chiếu của nó trên mặt phẳng đáy ở trong dấu ngoặc đơn.

Thí dụ: Xét hệ biểu diễn tại điểm $P(P_1)$, (hình 4-22).

- Ở P hệ là lỏng, nếu ta làm lạnh hệ (lấy nhiệt) thì điểm hệ đi từ P đến $l_1(P_1)$.

- Đến $l_1(P_1)$ lỏng bão hoà C, tinh thể C đầu tiên xuất hiện ở $s_1(C)$, s_1 cùng nằm trên một mặt phẳng đẳng nhiệt với $l_1(P_1)$. Do kết tinh ra C nên nồng độ của C trong lỏng giảm dần theo đường Cl_1l_3, đường này có hình chiếu là CP_1P_3, từ $l_1(P_1)$ đến $l_3(P_3)$ nồng độ C giảm dần còn tỷ số nồng độ có của A và B không đổi. Điểm rắn đi từ s_1 đến s_3.

Giả sử điểm hệ đến P_2 thì:

$$\frac{\text{Lượng lỏng}}{\text{Lượng rắn}} = \frac{P_2s_2}{P_2l_2} = \left(\frac{P_1C}{P_1l_2}\right)$$

Khi điểm hệ đến $P_3(P_1)$ thì điểm lỏng đến $l_3(l'_3)$ điểm rắn đến $s_3(C)$ (các đường s_2l_2, s_3l_3 nằm trong mặt phẳng $cl_3l'_3C$ đi qua P_2, P_3 và song song với Cl'_3 hay s_1l_1) thì lỏng bão hoà cả A nên kết tinh đồng thời cả rắn C và rắn A, điểm rắn bây giờ không nằm ở $s_3(C)$ nữa, vì không phải 100%C, mà chuyển từ $s_3(C)$ đến $s_4(l'_1)$ (đường s_3s_4 nằm trong mặt phẳng cCAa, s_4 cũng nằm trên mặt phẳng đẳng nhiệt qua E, ba điểm l'_1, P_1, e thẳng hàng). Khi điểm lỏng vừa đến E(e) thì điểm rắn vừa đến $s_4(l'_1)$, đến đây lỏng bão hoà cả A, B, C nên kết tinh ra đồng thời rắn A, rắn B và rắn C.

Hệ gồm bốn pha nên $C = K - \phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$

Nghĩa là nồng độ của lỏng và nhiệt độ kết tinh không đổi. Bởi vậy điểm lỏng nằm nguyên ở E(e) điểm hệ nằm nguyên ở S, điểm rắn thì chuyển dần từ $s_4(l'_1)$ đến $S(P_1)$. Khi điểm rắn đến trùng với $S(P_1)$ thì quá trình kết tinh xong. Sau đó nếu tiếp tục lấy nhiệt thì điểm hệ chuyển theo đường thẳng đứng $SR(P_1)$.

Qua sự phân tích trên ta thấy rằng có thể xét một quá trình kết tinh của hệ ba cấu tử trên một biểu đồ phẳng là hình chiếu của biểu đồ không gian lên tam giác đáy (tam giác thành phần).

Thí dụ: Căn cứ vào đồ thị nóng chảy của Pb - Bi - Sn (hình 4-23) mô tả quá trình kết tinh hệ có thành phần biểu diễn tại a.

Giải: từ các đường đẳng nhiệt của biểu đồ ta thấy ngay rằng khi hạ nhiệt độ của hệ đến 250°C thì chì (Pb) bắt đầu kết tinh tại Pb.

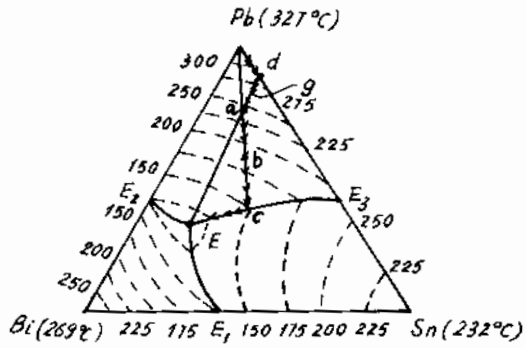
Sau đó, điểm hệ nằm nguyên ở a, điểm rắn ở Pb, điểm lỏng chuyển dần từ a đến C (aC đi qua điểm Pb).

Giả sử điểm lỏng đến b thì:

$$\frac{\text{Lượng Pb đã kết tinh}}{\text{Lượng lỏng còn lại}} = \frac{ab}{aPb}$$

Khi điểm lỏng tới C (khi nhiệt độ hạ đến 150°C) thì kết tinh đồng thời cả Pb và Sn.

Điểm hệ vẫn ở a, điểm lỏng đi từ C đến E điểm rắn đi từ Pb đến d (E, a, d thẳng hàng).



Hình 4-23. Hình chiếu của biểu đồ không gian đa nhiệt (T - C) của hệ Pb - Bi - Sn xuống tam giác thành phần.

Khi nhiệt độ hạ đến 96°C thì kết tinh đồng thời cả Pb, Sn, Bi, hệ là không biến C = 0. Điểm lỏng nằm nguyên ở E điểm rắn chuyển dần từ d về a.

Giả sử điểm rắn đến g thì:

$$\frac{\text{Lượng lỏng còn lại}}{\text{Lượng rắn đã kết tinh}} = \frac{ag}{aE}$$

Khi điểm rắn trùng đến a thì quá trình kết tinh kết thúc. Thật vậy, vì lúc đó $ag \to 0$, tức là lượng lỏng cạn hết.

4.5. KHÁI NIỆM VỀ PHÉP PHÂN TÍCH NHIỆT

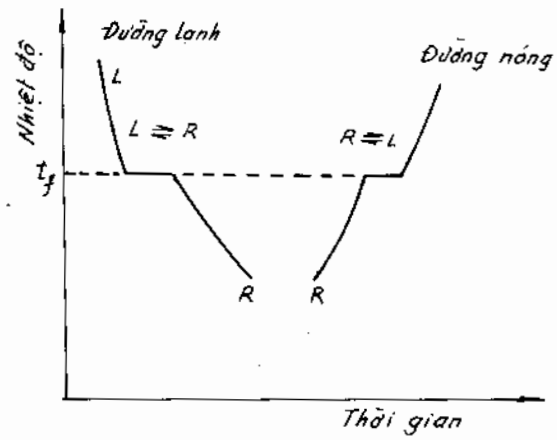
Trong những phần trên ta đã khảo sát biểu đồ trạng thái của một số hệ đơn giản. Vậy làm thế nào để thành lập được những biểu đồ đó.

Một trong những phương pháp quan trọng và thông dụng nhất là phép phân tích nhiệt:

Nguyên tắc như sau:

(i). Làm lạnh (hay đun nóng) hệ một cấu tử

Làm lạnh (hay đun nóng) một chất nguyên chất (hệ một cấu tử) và theo dõi sự biến thiên nhiệt độ của nó theo thời gian. Ghi lại kết quả nhận được trên đồ thị vuông góc: trục hoành là thời gian, trục tung là nhiệt độ. Đường cong biểu diễn quan hệ đó gọi là *đường lạnh (hay đường nóng)* xem hình 4-24 .



Hình 4-24. Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào thời gian trong quá trình làm lạnh và đun nóng hệ một cấu tử (chất nguyên chất).

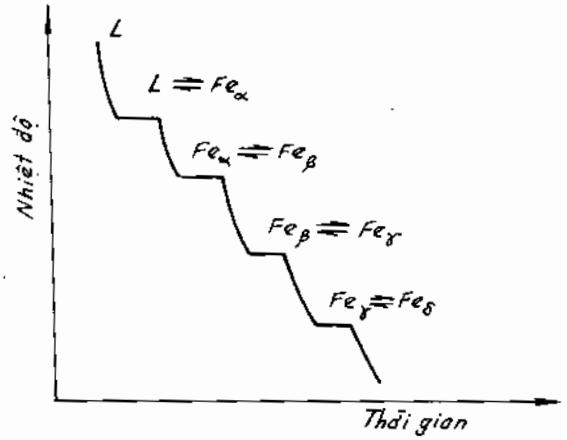
Khi làm lạnh một chất lỏng nguyên chất thì trước khi đến điểm kết tinh t_f, đường cong có dáng đều dặn. Tại điểm t_f chất lỏng bắt đầu kết tinh. Trong suốt quá trình kết tinh này nhiệt độ giữ nguyên ở t_f do có nhiệt kết tinh toả ra. Điều này hoàn toàn phù hợp với quy tắc pha *Gibbs*.

$$C = K - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Đoạn thẳng nằm ngang trên đồ thị tương ứng với giai đoạn kết tinh.

Sau khi kết tinh xong, nhiệt độ lại tiếp tục hạ. Dáng của đường cong cũng giống như lúc trước nhưng độ dốc có khác vì *nhiệt dung* của thể rắn khác lỏng.

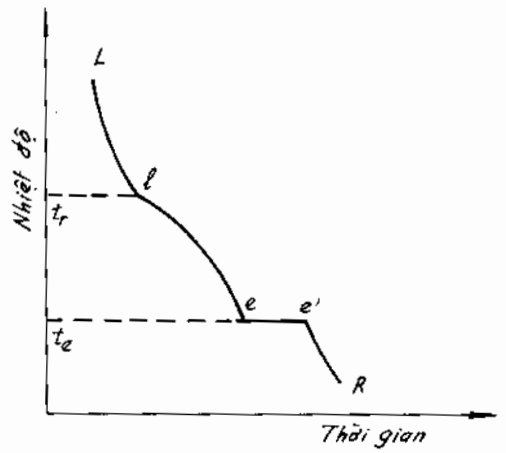
Nếu ở thể rắn chất này có nhiều dạng thù hình, thí dụ Fe có bốn dạng thù hình là Feα, Feβ, Feγ, Feδ thì đồ thị có nhiều đoạn thẳng nằm ngang. Mỗi đoạn ứng với một quá trình chuyển pha (hình 4-25).



Hình 4-25. Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào thời gian trong quá trình làm lạnh Fe.

(ii). Làm lạnh (hay đun nóng) hệ hai cấu tử A, B

Thoạt tiên, nhiệt độ của hệ giảm theo thời gian như đoạn L1 (hình 4-26). Đến nhiệt độ t_r, lỏng bão hoà một cấu tử nào đó và bắt đầu kết tinh.



Hình 4-26. Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào thời gian trong quá trình làm lạnh hệ hai cấu tử.

Như ta đã biết trong quá trình kết tinh hệ một cấu tử nhiệt độ của hệ vẫn giảm theo thời gian vì:

$$C = K - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Đoạn el biểu diễn quá trình kết tinh một cấu tử.

Độ dốc của đoạn el khác Ll vì nhiệt dung của hệ thay đổi.

Đến t_e, hệ bắt đầu kết tinh ra hai cấu tử. Nhiệt độ của hệ sẽ không thay đổi theo thời gian, vì:

$$C = K - \phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

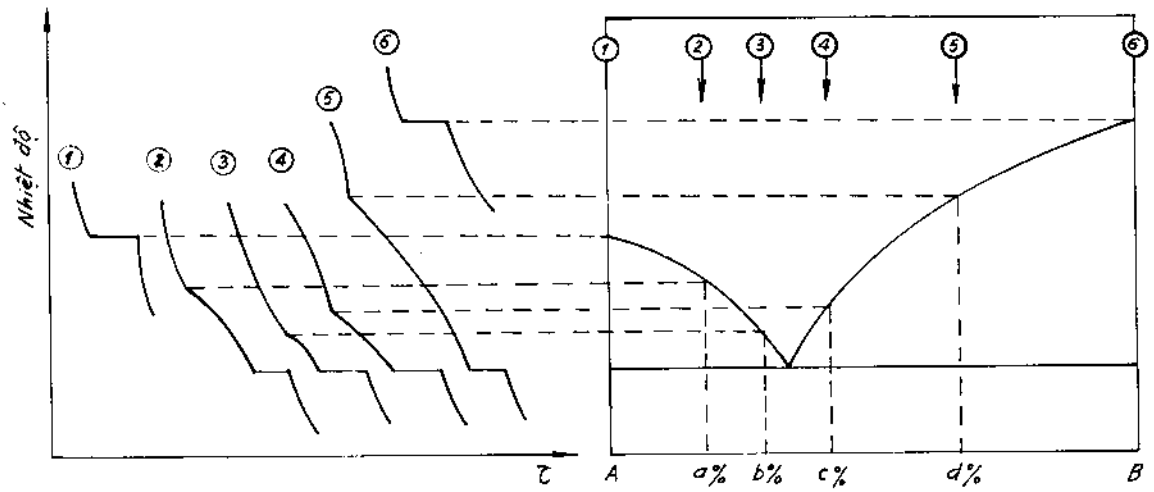
Đoạn ee' là thời gian kết tinh ở nhiệt độ otecti.

Sau khi kết tinh xong, nhiệt độ giảm theo e'R.

Như vậy, nếu cho sẵn các đường lạnh của hệ một và hai cấu tử thì căn cứ vào các điểm gẫy, đoạn nằm ngang ta sẽ xác định được nhiệt độ kết tinh của chất nguyên chất, nhiệt độ kết tinh một cấu tử và nhiệt độ otecti.

(iii). Thành lập biểu đồ đẳng áp T - C

Ví dụ: ta xây dựng biểu đồ đẳng áp của hệ hai cấu tử không tạo thành dung dịch rắn, không tạo thành hợp chất hoá học.



Hình 4-27. Đường lạnh của các hệ.

Hình 4-28. Biểu đồ (T - C) của hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và dung dịch rắn.

1: 100% A 2: a% A 3: b% A 4: c% A 5: d% A 6: 100% B

Lấy các hỗn hợp A và B có thành phần khác nhau (từ 0% đến 100%), đun nóng đến trạng thái lỏng. Sau đó làm nguội và vẽ đường lạnh của các hệ đó (hình 4-27).

Từ giá trị *nhiệt độ kết tinh* và *thành phần* của mỗi hệ ta xây dựng được đồ thị đẳng áp như (hình 4-28).

Tương tự như trên ta có thể xây dựng được các loại biểu đồ đẳng áp khác nhau.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa pha và cấu tử, chứng minh rằng, khi thành phần các pha như nhau thì số cấu tử của hệ là một, mặc dầu số hợp phần của hệ là bao nhiêu tuỳ ý. Cho ví dụ?

2. Nêu các điều kiện cân bằng pha.

3. Thiết lập quy tắc pha *Gibbs*, nêu một vài ví dụ về ứng dụng quy tắc này.

4. Thiết lập phương trình *Clausius - Clapeyron*.

5. Trình bày về ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi bão hoà của một chất nguyên chất (lỏng hay rắn).

6. Dùng phương trình *Clausius - Clapeyron* để giải thích hướng của các đường nóng chảy, bay hơi, thăng hoa trong biểu đồ trạng thái của H_2O ở áp suất thấp.

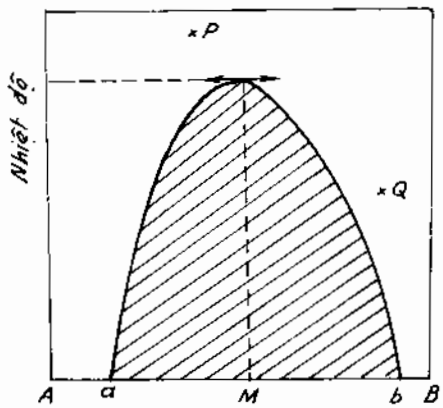
7. Dùng quy tắc pha để giải thích mối quan hệ giữa áp suất, nhiệt độ, số pha trong biểu đồ trạng thái của H_2O.

8. Thiết lập quy tắc đòn bẩy.

9. Phân tích quá trình:

a) Làm lạnh hệ P (hình 4-29)

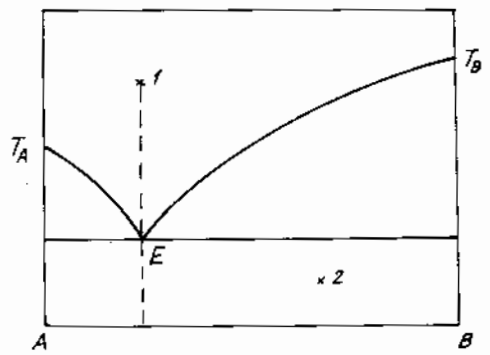
b) Thêm đẳng nhiệt A và hệ Q (hình 4-29).

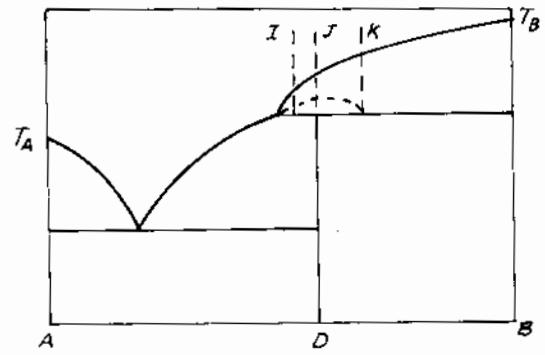


Hình 4-29.

10. Phân tích quá trình kết tinh hệ 1 và quá trình nóng chảy hệ 2 (hình 4-30).

11. Phân tích quá trình kết tinh các hệ I, J, K (hình 4-31). Sau khi kết tinh xong pha rắn gồm những chất gì ?





Hình 4-30 ***Hình 4-31***

12. Trình bày về cách xây dựng biểu đồ của (T - C) của hệ 2 cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và dung dịch rắn bằng phương pháp phân tích nhiệt.

13. Vẽ đồ thị nhiệt độ - thời gian của các hệ đã học.

Bài tập

1. Ở 1 atm, nước sôi ở 100°C nhiệt hoá hơi là 2249,25 J/g,thể tích riêng V_l = 1 ml/g; V_h = 1651 ml/g. Xác định nhiệt độ sôi ở 3 atm.

Đáp số: 155,4°C

2. Áp suất của HCN phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình:

$$\log P\,(mmHg) = 7{,}04 - \frac{12{,}37}{T}$$

Xác định nhiệt hoá hơi của HCN.

Đáp số: 235,752 J/mol.

3. Một hỗn hợp 40% phenol trong nước phân thành hai lớp. Lớp thứ nhất chứa 70% phenol và 30% nước, lớp thứ hai chứa 3% phenol và 97% nước. Xác định khối lượng mỗi lớp, nếu lượng hỗn hợp tổng cộng là 1 kg.

Đáp số: lượng lớp 1 = 0,55 kg

lượng lớp 2 = 0,45 kg

4. Cho hệ P (hình 4-32) có khối lượng 1 kg tính lượng rắn B đã kết tinh và lượng lỏng còn lại khi nhiệt độ của hệ 250°C. Tính lượng rắn ở otecti.

Đáp số: $\frac{6}{9}$ và $\frac{3}{9}$ kg; $\frac{3}{7}$ kg

5. Căn cứ vào (hình 4-33) giải quyết các vấn đề sau:

a) Khi làm lạnh 750 g dung dịch NH_4Cl trong nước thì nước bắt đầu kết tinh ở - 10°C. Tính số gam NH_4Cl trong dung dịch đó:

b) Nếu cho một mẩu nước đá nhỏ vào dung dịch NH_4Cl 15% ở - 5°C thì mẩu nước đá sẽ ra sao?

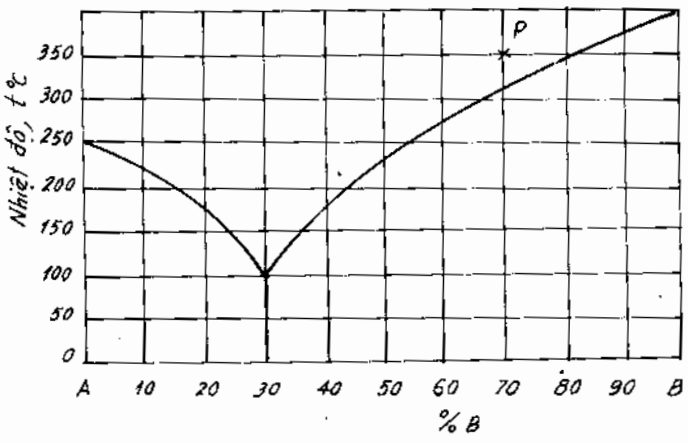
c) Nếu cho một tinh thể NH_4Cl vào dung dịch 25% ở 12°C thì tinh thể sẽ ra sao?

d) Xác định độ hoà tan của NH_4Cl trong nước ở 10°C.

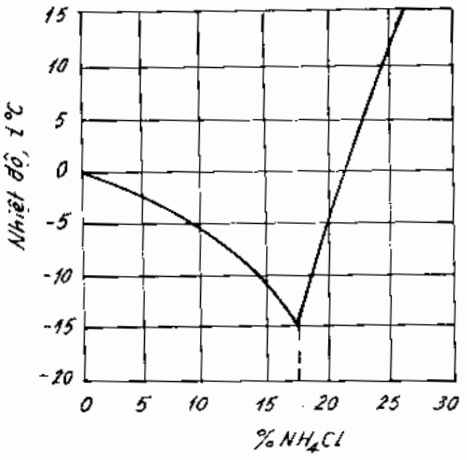
e) Làm lạnh dung dịch NH_4Cl 5% đến - 10°C phải làm thế nào để các tinh thể nước đá vừa kết tinh lại tan ra tại nhiệt độ đó?

g) Từ 500 g dung dịch NH_4Cl 5% có thể tạo được bao nhiêu gam rắn otecti.

Đáp số: g) 142,86 g



Hình 4-32



Hình 4-33

CHƯƠNG 5

DUNG DỊCH

5.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA

5.1.1. Định nghĩa

(i). Dung dịch

Dung dịch là hỗn hợp đồng thể của hai hay nhiều cấu tử, thành phần của dung dịch có thể biến đổi trong một giới hạn nào đó.

Dung dịch có thể ở thể khí, lỏng hay rắn.

Người ta thường phân chia các chất tạo thành dung dịch ra hai loại: *dung môi* và *chất tan*. Sự phân chia như thế chỉ có tính chất quy ước. Thường thì những chất nào có lượng tương đối nhiều hơn thì được gọi là dung môi, ít hơn gọi là chất tan. Ví dụ: dung dịch rượu etylic và nước. Nếu trong dung dịch này nước nhiều hơn rượu thì nước là dung môi, rượu là chất tan, ngược lại thì rượu là dung môi, nước là chất tan. Đối với những dung dịch được tạo ra do khí và rắn hoà tan trong lỏng thì khí, rắn được xem là chất tan, lỏng là dung môi.

Người ta còn phân chia dung dịch ra hai loại: *dung dịch lý tưởng và dung dịch thực*. Dung dịch lý tưởng bao gồm: dung dịch *hoàn thiện* và dung dịch vô cùng loãng gọi tắt là *dung dịch loãng*.

Dung dịch hoàn thiện là dung dịch được tạo thành từ các cấu tử có cấu tạo và tính chất hoá lý gần giống nhau. Thí dụ: các hỗn hợp đồng phân (như hexan và iso-hexan...) hỗn hợp các chất có cấu tạo như nhau (Fe - Ni; FeO - MnO...). Do cấu tạo và tính chất gần giống nhau của các cấu tử nên quá trình hình thành dung dịch không thu hay phát nhiệt, không tăng hay giảm thể tích:

$$\Delta H = 0 \text{ và } \Delta V = 0$$

a). Dung dịch thực

Dung dịch thực là dung dịch được tạo thành từ các cấu tử có cấu tạo và tính chất hoá lý khác nhau nhiều. Khi hình thành dung dịch có kèm theo hiện tượng thu hay phát nhiệt và biến thiên thể tích $\Delta H \neq 0$ và $\Delta V \neq 0$.

Thí dụ: Khi trộn 100 ml H_2O và 100 ml rượu etylic thì thể tích dung dịch $\neq$ 200 ml.

(b). Dung dịch vô cùng loãng

Dung dịch vô cùng loãng là dung dịch mà nồng độ chất tan *vô cùng bé* so với nồng độ dung môi.

(ii). Các cách biểu diễn nồng độ

Đặc trưng cơ bản nhất của dung dịch là thành phần của nó. Thành phần dung dịch được biểu diễn qua các nồng độ. Nồng độ *phần trăm khối lượng* là tỷ số khối lượng chất tan trên khối lượng dung dịch tính theo phần trăm.

- *Nồng độ thể tích:* là số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

- *Nồng độ molan:* số mol chất trong 1000 gam dung môi, thường được ký hiệu bởi chữ m.

Đặc biệt hơn là nồng độ *phân tử phần* hay *mol phần*. Loại nồng độ này thường được dùng trong lý thuyết để tìm các phương trình nhiệt động đặc trưng cho dung dịch. Người ta nói: nồng độ *mol phần* N_i của cấu tử i là tỉ số mol n_i cấu tử đó trên tổng số mol Σn_i của dung dịch.

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (5\text{-}1)$$

Thí dụ: dung dịch gồm hai cấu tử A và B. Số mol cấu tử A là n_A, của B là n_B thì nồng độ mol phần của A là $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ của B là $N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$. Tổng các nồng độ mol phần của A và B: $N_A + N_B$.

$$N_A + N_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Do đó, ta suy rộng ra:

$$\Sigma N_i = 1$$

Mặt khác từ (5-1) ta thấy rằng: giá trị của N_i được xác định trong khoảng từ 0 đến 1.

$0 < N_i < 1$

Tuỳ theo yêu cầu nghiên cứu mà ta sử dụng loại nồng độ thích hợp.

Thí dụ: nồng độ molan hay được dùng trong kỹ thuật vì tính toán thuận tiện, nồng độ thể tích hay được dùng trong phân tích thể tích, nồng độ mol phần được dùng trong tính nhiệt động, v.v...

5.1.2. Khái niệm về đại lượng mol riêng phần

Trong dung dịch cũng như trong hệ nhiều cấu tử khác nhau chúng ta hay gặp các đại lượng mol riêng phần: thể tích mol riêng phần, entanpi mol riêng phần, v.v...

Vậy đại lượng mol riêng phần là gì ?

Người ta phân chia các thông số trạng thái làm hai loại:

- *Đại lượng cường độ* là những đại lượng mà giá trị của nó không phụ thuộc vào lượng chất của hệ. Thí dụ: áp suất, nhiệt độ, v.v...

- *Đại lượng dung độ* là những đại lượng mà giá trị của nó phụ thuộc vào lượng chất của hệ: thể tích, nội năng, thế đẳng áp, v.v...

Thí dụ: thể tích của hai mol chất nguyên chất bằng hai thể tích của một mol.

Nếu gọi g là đại lượng dung độ, n_1, n_2,..., n_i là số mol chất của cấu tử thứ 1, 2,..., i tương ứng thì *đại lượng mol* riêng phần của cấu tử i (ký hiệu là $\bar{g}_i$) được định nghĩa như sau:

$$\bar{g}_i = \left(\frac{dg}{dn_i}\right)_{p,T,n_j(j\neq i)} \qquad (5\text{-}2)$$

Ta nói: *đại lượng mol riêng phần của cấu tử i ở một thành phần xác định là biến thiên đại lượng dung độ của hệ khi có biến thiên một mol cấu tử i trong điều kiện áp suất, nhiệt độ và số mol các cấu tử khác không đổi.*

Để đáp ứng định nghĩa đó, người ta có thể thêm một mol chất vào một lượng vô cùng lớn dung dịch trong điều kiện P, T = const, trong trường hợp đó, nồng độ của dung dịch thực tế không đổi và biến thiên tính chất của dung dịch sẽ là đại lượng mol riêng phần của cấu tử thêm vào.

Thí dụ [1]: thể tích mol riêng phần của cấu tử i:

$$\overline{V_i} = \left(\frac{dV}{dn_i}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)}$$

Entanpi mol riêng phần:

$$\overline{H_i} = \left(\frac{dH}{dn_i}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)}$$

Đại lượng mol riêng phần nói lên *sự biến thiên* đại lượng dung độ của hệ nên giá trị của nó có thể âm, dương và bằng không.

Mọi phương trình viết với đại lượng mol trong hệ một cấu tử đều có thể viết như vậy với đại lượng mol riêng phần trong hệ nhiều cấu tử.

Thí dụ:

	Hệ 1 cấu tử	Hệ nhiều cấu tử
Theo (2-17):	$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$	$\left(\frac{dG_i}{dT}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)} = -\overline{S}_i$
Theo (2-18):	$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$	$\left(\frac{dG_i}{dT}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)} = \overline{V}_i$

Thật vậy, giả sử y và x là hai tính chất của chất nguyên chất liên hệ với nhau theo phương trình:

$y = \frac{dM}{dx}$ thì đối với hệ nhiều cấu tử ta phải chứng minh $\overline{y}_i = \frac{d\overline{M}_i}{dx}$

(y, M: đại lượng dung độ, $\overline{y}_i$, $\overline{M}_i$ đại lượng mol riêng phần).

Từ định nghĩa về đại lượng mol riêng phần ta có thể viết:

$$\overline{y}_i = \frac{dy}{dn_i} = \frac{d}{dn_i}\left(\frac{dM}{dx}\right)$$

---

[1] Theo định nghĩa (5-2), thế hoá học μ (2-37) chính là thế đẳng áp mol riêng phần $G_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)} = \mu_i$

Vì giá trị của đạo hàm không phụ thuộc vào thứ tự lấy đạo hàm nên:

$$\frac{d}{dn_i}\left(\frac{dM}{dx}\right) = \frac{d}{dx}\left(\frac{dM}{dn_i}\right) = \frac{dM_i}{dx}$$

$$y_i = \frac{dM_i}{dx}$$

Giữa các đại lượng mol có liên hệ sau đây:

Vì g là đại lượng dung độ nên:

$$g = g(P, T, n_1, n_2, ..., n_i)$$

Trong điều kiện P, T = const:

$$dg = \left(\frac{dg}{dn_1}\right)_{P,T,n_j(j\neq 1)} dn_1 + \left(\frac{dg}{dn_2}\right)_{P,T,n_j(j\neq 2)} dn_2 + ... + \left(\frac{dg}{dn_i}\right)_{P,T,n_j(j\neq i)} dn_i$$

$$dg = \bar{g}_1.dn_1 + \bar{g}_2.dn_2 + ... + \bar{g}_i.dn_i \qquad (5\text{-}3)$$

Tích phân (5-3) [1] ta được:

$$g = \bar{g}_1.n_1 + \bar{g}_2.n_2 + ... + \bar{g}_i.n_i \qquad (5\text{-}4)$$

(5-4) là phương trình *Gibbs – Duhem I*: tính chất dung độ của hệ là cộng tính các đại lượng mol riêng phần từng cấu tử trong hệ.

Nếu có một quá trình gây ra biến thiên đồng thời thành phần và lượng của hệ thì biến thiên của g là vi phân (5-4):

$$dg = n_1.d\bar{g}_1 + n_2.d\bar{g}_2 + ... + n_i.d\bar{g}_i + \bar{g}_1.dn_1 + \bar{g}_2.dn_2 + ... + \bar{g}_i.dn_i \qquad (5\text{-}5)$$

So sánh (5-3) và (5-5) ta được:

$$\mathbf{n_1.d\bar{g}_1 + n_2.d\bar{g}_2 + ... + n_i.d\bar{g}_i = 0} \qquad (5\text{-}6)$$

Chia hai vế (5-6) cho $\sum n_i$:

$$\mathbf{N_1.d\bar{g}_1 + N_2.d\bar{g}_2 + ... + N_i.d\bar{g}_i = 0} \qquad (5\text{-}7)$$

(5-6) và (5-7) là phương trình *Gibbs-Duhem* II: nêu lên mối liên hệ giữa đại lượng mol riêng phần và thành phần của dung dịch.

---

[1] Cách tiến hành tích phân giống như phương trình (2-38).

Phương trình *Gibbs-Duhem* I và II là hai phương trình cơ bản của dung dịch sẽ được ứng dụng trong các phần sau.

5.2. SỰ HOÀ TAN KHÍ TRONG LỎNG

Độ hoà tan của khí trong lỏng phụ thuộc rất nhiều yếu tố: bản chất dung môi và khí, áp suất khí trên mặt chất lỏng, nhiệt độ, nồng độ các tạp chất và đặc biệt là chất điện ly.

Thí dụ: ở 273K, 1 m^3 nước hoà tan 823 kg HCl, nhưng chỉ hoà tan 0,002 kg H_2. Nếu khí không tác dụng hoá học với lỏng thì độ hoà tan nhỏ và dung dịch có thể là vô cùng loãng, nếu có tác dụng với lỏng thì độ hoà tan lớn và thường là những dung dịch thực.

Đa số trường hợp, độ hoà tan của khí phụ thuộc vào bản chất dung môi theo quy tắc:

Độ hoà tan của khí không cực (H_2, He, NO_2, CO_2, Cl_2,...) trong dung môi không cực ít phụ thuộc bản chất dung môi. Độ hoà tan càng lớn nếu nhiệt độ tới hạn của khí càng cao.

Khí có cực hoà tan trong dung môi có cực dễ hơn trong dung môi không cực và ngược lại.

Về ảnh hưởng của chất điện ly thì *I. M. Xetrenov* đã chứng minh rằng: trong điều kiện T, P = const, nếu nồng độ chất điện ly càng tăng thì độ hoà tan của khí càng giảm.

$$N = N_o.e^{-k\,C},$$

trong đó:

N: độ hoà tan của khí khi dung dịch có nồng độ C mol/l chất điện ly;

N_o: độ hoà tan của khí trong dung môi nguyên chất;

k: hằng số.

Bây giờ chúng ta nghiên cứu chi tiết hơn về các yếu tố ảnh hưởng đến độ hoà tan của khí trong lỏng.

5.2.1. Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của khí trong lỏng. Định luật Henry

Ở đây ta chỉ xét trường hợp giữa khí và dung môi không tác dụng hoá học với nhau nên độ hoà tan tương đối nhỏ.

***Định luật Henry**: Nếu ở áp suất thấp và độ hoà tan tương đối nhỏ thì độ hoà tan của khí trong lỏng tại nhiệt độ nào đó tỷ lệ với áp suất riêng phần của khí trên dung dịch.*

$$N_i = K.P_i \qquad (5\text{-}8)$$

trong đó: N_i: nồng độ mol phần của khí trong lỏng;

P_i: áp suất riêng phần của khí cân bằng với lỏng;

K: hằng số - hệ số *Henry* - phụ thuộc bản chất dung dịch và nhiệt độ.

Định luật này do *Henry* tìm ra bằng thực nghiệm năm 1803, nhưng có thể chứng minh như sau:

Khi hoà tan đạt đến cân bằng thì thế hoá của khí trong pha lỏng μ_i^l bằng thế hoá của khí μ_i^k trong pha khí (điều kiện cân bằng pha (4-2)).

$$\mu_i^l = \mu_i^k$$

Thế hoá của khí (2-41):

$$\mu_i^k = \mu_i^{o,k} + R.T.\ln P_i$$

Thế hoá của lỏng:

$$\mu_i^l = \mu_i^{o,l} + R.T.\ln N_i \quad (1)$$

Do đó:

$$\mu_i^{o,k} + R.T.\ln P_i = \mu_i^{o,l} + R.T.\ln N_i$$

$$\ln \frac{N_i}{P_i} = \frac{\mu_i^{o,k} - \mu_i^{o,l}}{R.T} = const(T) = \ln K$$

Vậy: $N_i = K.P_i$

K là hằng số *Henry*.

Đối với dung dịch loãng nồng độ biểu diễn theo các cách đều tỷ lệ bậc nhất với nhau nên (5-8) có thể viết dưới dạng:

$$C = K'.P_i$$

$$m = K''.P_i, \text{ v.v...}$$

---

(1) Đối với hệ khí lý tưởng ta có $P_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.P = N_i.P$ (3-4), do đó thế hoá của khí lý tưởng có thể viết:

$$\mu_i^k = \mu_i^{o,k} + R.T.\ln N_i.P = \mu_i^{o,k} + R.T.\ln P + R.T.\ln N_i = \mu_i^{o,k'} + R.T.\ln N_i$$

Đối với dung dịch lý tưởng, ta cũng có kết quả tương tự như vậy.

Dạng của phương trình *Henry* viết theo cách biểu diễn nồng độ đều như nhau, chỉ khác về giá trị hằng số.

Định luật *Henry* chỉ đúng cho trường hợp khí hoà tan không thay đổi phân tử lượng của nó, nghĩa là, khi ở trạng thái hoà tan nó không phân ly hay liên hợp. Nếu phân tử khí phân ly ra n phần tử trong pha lỏng thì độ hoà tan của khí tuân theo công thức:

$$N_i = K.P_i^{\frac{1}{n}} \qquad (5\text{-}10)$$

(5-10) là định luật *Siverte*.

Các khí hoà tan trong kim loại thường ở dạng nguyên tử.

Thí dụ: độ hoà tan của nitơ và hydro trong sắt lỏng (theo % trọng lượng) ở 1600°C là:

$$[\%N] = 34.00.\sqrt{P_{N_2}}$$

$$[\%H] = 0,027.\sqrt{P_{H_2}}$$

P được tính theo đơn vị atm.

5.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoà tan của khí

Ta viết (5-8) dưới dạng $K = \frac{N_i}{P_i}$.

K là hằng số đặc trưng độ hoà tan của khí lúc cân bằng.

Thực vậy, khi N_i lớn (độ hoà tan lớn) thì K lớn và ngược lại, K chính là hằng số cân bằng của quá trình:

$$\text{khí } (P_i) = \text{dung dịch } (N_i) + \Delta H_{ht}$$

ΔH_{ht} = nhiệt hoà tan

Áp dụng phương trình đẳng áp *Van't Hoff* (3-10) ta có:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{ht}}{R.T^2} \qquad (5\text{-}11)$$

Thông thường, quá trình hoà tan phát nhiệt:

$$\Delta H_{ht} < 0 \text{ nên } \frac{d \ln K}{dT} < 0$$

Khi nhiệt độ tăng thì K giảm hay độ hoà tan giảm và ngược lại, cũng có trường hợp quá trình hoà tan thu nhiệt:

$$\Delta H_{ht} > 0 \text{ nên } \frac{d \ln K}{dT} > 0$$

Khi nhiệt độ tăng thì K tăng hay độ hoà tan tăng và ngược lại.

Trường hợp này thường thấy đối với quá trình hoà tan khí trong kim loại nóng chảy. Khí hoà tan ở dạng nguyên tử nên cần năng lượng để cắt liên kết trong phân tử và cần năng lượng để khuếch tán trong môi trường có độ nhớt lớn. Do đó, quá trình hoà tan thu nhiệt. Ở nhiệt độ cao (kim loại đang nóng chảy) khí hoà tan được nhiều, khi nhiệt độ giảm dần, độ hoà tan của khí giảm nên trong quá trình đúc kim loại thường có những bọt khí thoát ra để lại những lỗ rỗng trong vật liệu đúc.

5.3. SỰ HOÀ TAN LỎNG TRONG LỎNG

Ở đây ta xét hai trường hợp:

Hai chất lỏng tan lẫn hoàn toàn vào nhau và hoàn toàn không tan lẫn.

Còn trường hợp tan lẫn có giới hạn ta xét ở chương 4 mục 4.3.

5.3.1. Trường hợp hai chất lỏng tan lẫn hoàn toàn

Dung dịch được tạo thành có thể là dung dịch lý tưởng hoàn thiện hay dung dịch thực.

Trước hết ta xét trường hợp dung dịch lý tưởng hai cấu tử.

(i). Dung dịch lý tưởng

- *Định luật Raoult*

Ở một nhiệt độ nhất định, áp suất hơi trên dung dịch của A và B đều tuân theo định luật *Raoult*:

$$\mathbf{P_i = P_i^0 . N_i} \qquad (5\text{-}12)$$

Áp suất hơi P_i của cấu tử i trên dung dịch tỷ lệ với nồng độ mol phần N_i của nó trong dung dịch.

P_i^0: áp suất hơi của cấu tử i nguyên chất.

Định luật này do *Raoult* tìm ra bằng thực nghiệm năm 1887. Ta cũng có thể chứng minh như sau:

Khi cân bằng ta có thế hoá của cấu tử i trong pha hơi (μ_i^h) bằng thế hoá của nó trong pha lỏng (μ_i^l):

$$\mu_i^h = \mu_i^l$$

$$\mu_i^{o,h} + R.T.\ln P_i = \mu_i^{o,l} + R.T.\ln N_i$$

$$\ln \frac{P_i}{N_i} = \frac{\mu_i^{o,l} - \mu_i^{o,h}}{R.T} = \ln K \quad (\text{khi } T = \text{const})$$

$$P_i = K.N_i$$

Xác định K: khi $N_i \to 1$ thì $P_i \to P_i^o$:

$$K = P_i^o$$

Do đó: $P_i = P_i^o.N_i$

Đối với dung dịch lý tưởng (hoàn thiện) định luật *Raoult* đúng cho cả dung môi lẫn chất tan.

$P_A = P_A^o.N_A$ (giả sử A là dung môi)

$P_B = P_B^o.N_B$ (giả sử B là chất tan)

Còn định luật *Henry* cũng áp dụng cho dung dịch lý tưởng (vô cùng loãng và chỉ đúng cho chất tan, không đúng cho dung môi)

$P_B = K_B.N_B$ (B là khí)

Còn: $P_A \neq K_A.N_A$ (K_A, K_B là hệ số *Henry*)

$P_A = P_A^o.N_A$ (dung môi tuân theo định luật *Raoult*).

- *Áp suất hơi của hệ*

Theo định luật *Raoult*, ở mỗi nhiệt độ áp suất hơi trên dung dịch của các cấu tử là:

$$P_A = P_A^o.N_A$$

$$P_B = P_B^o.N_B$$

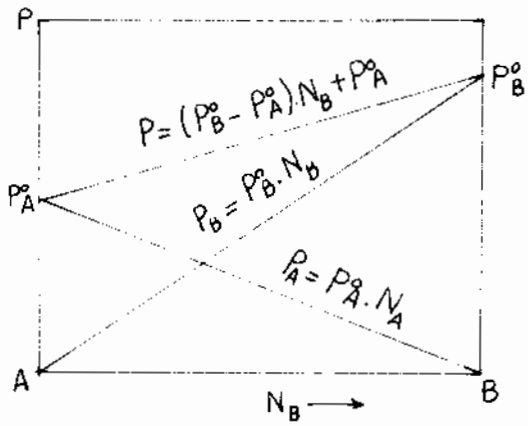
Áp suất hơi của hệ trên dung dịch bằng tổng áp suất hơi P_A, P_B của hai cấu tử:

$$P = P_A + P_B = P_A^o.N_A + P_B^o.N_B$$

$$P = P_A^o.(1 - N_B) + P_B^o.N_B$$

$$P = (P_B^o - P_A^o).N_B + P_A^o \qquad (5\text{-}13)$$

Áp suất hơi của dung dịch lý tưởng hai cấu tử là hàm bậc nhất của mol phần trong pha lỏng, hình (5-1) biểu diễn quan hệ áp suất hơi của hệ và nồng độ mol phần của các cấu tử.



Hình 5-1. Đồ thị áp suất hơi - thành phần lỏng.

Qua đồ thị ta thấy:

Áp suất hơi của dung dịch lý tưởng lớn hơn áp suất hơi nguyên chất của cấu tử khó bay hơi và bé hơn áp suất hơi của cấu tử dễ bay hơi.

Ở đây, A là cấu tử khó bay hơi, B là cấu tử dễ bay hơi.

$$P_A^o < P_B^o$$

$$P_A^o < P < P_B^o$$

- *Thành phần hơi - Định luật Konovalop I*

Nếu gọi N'_A là nồng độ mol phần của A trong pha hơi (trên dung dịch).

N'_B là nồng độ mol phần của B trong pha hơi (trên dung dịch).

Mà: $$\frac{N'_A}{N'_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

P_A, P_B tuân theo định luật *Raoult* (5-12), nên ta có thể viết:

$$\frac{N'_A}{N'_B} = \frac{P^o_A}{P^o_B} \cdot \frac{N_A}{N_B} = \alpha . \frac{N_A}{N_B} \qquad (5\text{-}14)$$

(5-14) là biểu thức toán học của định luật *Konovalop I*.

Trong đó:

$\alpha = \frac{P^o_A}{P^o_B}$ gọi là *hệ số tách*.

Từ (5-14) ta có thể phát biểu như sau:

1. Khi cân bằng, thành phần hơi khác với thành phần lỏng của dung dịch.

Vì: $P^o_A \neq P^o_B$ nên $\alpha \neq 1$

$$\frac{N'_A}{N'_B} \neq \frac{N_A}{N_B}$$

$$\frac{N'_A}{N'_A + N'_B} - \neq \frac{N_A}{N_A + N_B} \rightarrow \begin{cases} N'_A \neq N_A \\ N'_B \neq N_B \end{cases}$$

2. Khi cân bằng, trong thành phần hơi sẽ giàu (nhiều) cấu tử dễ bay hơi hơn trong thành phần lỏng.

Chẳng hạn, B dễ bay hơi hơn A thì $N'_B > N_B$. Thực vậy,

Vì: $\frac{P^o_A}{P^o_B} < 1$ nên $P^o_B > P^o_A$, $\alpha < 1$.

$$\frac{N'_A}{N'_B} < \frac{N_A}{N_B} \text{ hay } \frac{N'_B}{N'_A} > \frac{N_B}{N_A}$$

$$\frac{N'_B}{N'_A + N'_B} > \frac{N_B}{N_A + N_B} \rightarrow N'_B > N_B$$

Để nghiên cứu quá trình chưng cất, ta thành lập biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần".

- *Biểu đồ "áp suất - thành phần"*

Áp suất hơi của hệ phụ thuộc thành phần lỏng theo công thức (5-13):

$$P = (P^o_B - P^o_A).N_B + P^o_A$$

[đường P = φ(N) trên hình (5-2), nét liền]

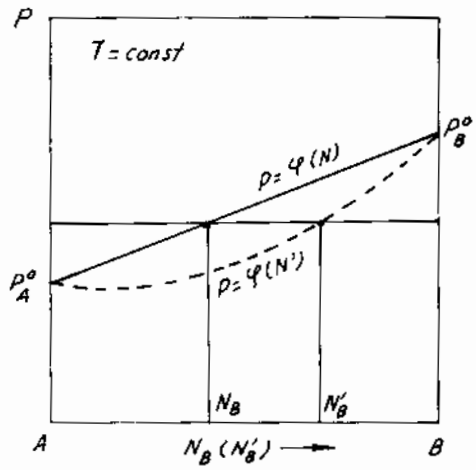
Mặt khác dựa vào (5-14) ta tính được:

$$N_B = \frac{\alpha.N'_B}{1-(1-\alpha).N'_B}$$

Thay N_B vào (5-13):

$$P = (P^o_B - P^o_A).\frac{\alpha.N'_B}{1-(1-\alpha).N'_B} + P^o_A$$

[biểu diễn quan hệ áp suất - thành phần hơi, P = f(N'), nét đứt]

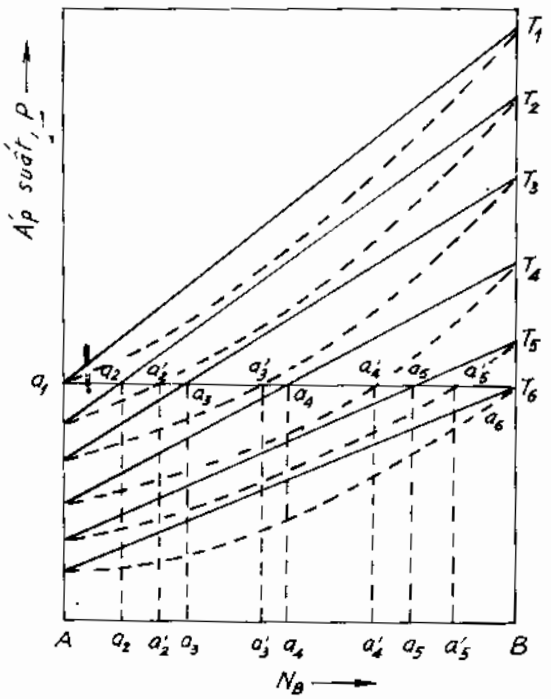


Hình 5-2. Biểu đồ "áp suất hơi - thành phần" [đường P = f(N')].

Hình (5-2) biểu diễn quan hệ giữa áp suất hơi của hệ theo thành phần hơi và thành phần lỏng, thí dụ: áp suất của hệ là P tương ứng với thành phần lỏng là N_B, thành phần hơi là N'_B. Ta thấy $N'_B > N_B$, đúng như định luật *Konovalov* đã phát biểu.

- *Biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần"*

Nếu nhiệt độ thay đổi thì áp suất hơi của hệ thay đổi theo. Trên hình 5-3 vẽ các đường biểu diễn quan hệ "áp suất hơi - thành phần" ở các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ càng tăng thì áp suất hơi của hệ càng tăng ($T_1 > T_2 > ... > T_6$).



Hình 5-3. Biểu đồ "áp suất hơi - thành phần" ở các nhiệt độ khác nhau.

Các đường đó cắt đường P = 1 atm (áp suất khí quyển) ở các điểm a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6 và a'_2, a'_3, a'_4, a'_5. Điều đó có nghĩa: chất nguyên chất A sôi ở nhiệt độ T_1, thành phần hơi và thành phần lỏng của nó như nhau, chất nguyên chất B sôi ở nhiệt độ T_6.

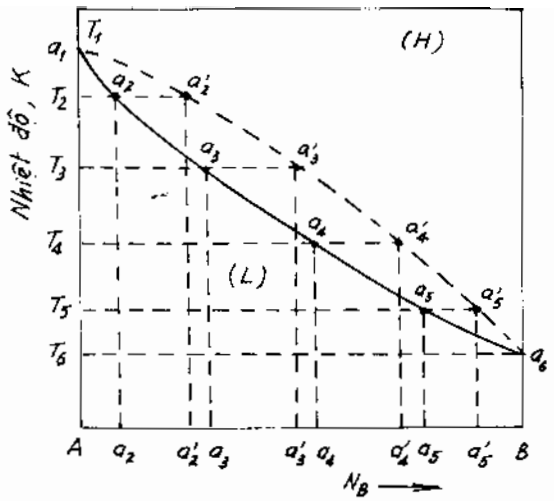
Dung dịch có thành phần lỏng a_2 sôi ở nhiệt độ T_2 và thành phần hơi cân bằng của nó là a'_2. Tập hợp các giá trị: nhiệt độ sôi - thành phần hơi và thành phần lỏng chúng ta sẽ xây dựng được biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần" như hình 5-4.

Trục hoành ghi thành phần các hệ, trục tung ghi nhiệt độ sôi tương ứng.

Nhiệt độ	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Thành phần lỏng	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Thành phần hơi	a_1	a'_2	a'_3	a'_4	a'_5	a_6

Đường $a_1a_2a_3a_4a_5a_6$ gọi là *đường sôi* (biểu diễn quan hệ nhiệt độ sôi - thành phần lỏng).

Đường $a_1a'_2a'_3a'_4a'_5a_6$ (đường chấm chấm) gọi là *đường sương* (biểu diễn quan hệ nhiệt độ sôi - thành phần hơi).

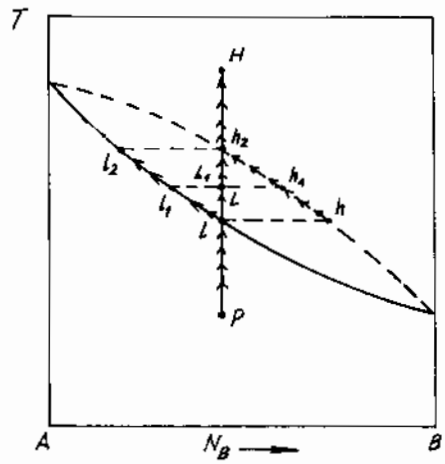


Hình 5-4. Biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần"

Hai đường này chia đồ thị ra làm ba miền:

- Miền hơi (H): phía trên đường sương $a_1a'_2a'_3a'_4a'_5a_6$.
- Miền lỏng (L): phía dưới đường sôi $a_1a_2a_3a_4a_5a_6$.
- Miền dị thể (H ⇋ L): giữa hai đường trên.

Bây giờ ta phân tích *quá trình sôi* hệ P (hình 5-5). Tại P hệ là dung dịch lỏng của A và B. Ta đun nóng hệ, điểm hệ di từ P đến l.



Hình 5-5. Biểu đồ minh hoạ quá trình sôi.

Đến l hệ bắt đầu sôi. Một bong bóng hơi đầu tiên xuất hiện ở h (hơi giàu cấu tử B hơn lỏng).

Khi hệ đến L_1 thì điểm hơi đến h_1, điểm lỏng đến l_1.

Tại đó:

$$\frac{\text{Lượng lỏng}}{\text{Lượng hơi}} = \frac{L_1h_1}{L_1l_1}$$

Khi điểm hệ đến h_2 thì giọt lỏng cuối cùng bay hơi hết (vì $L_1h_1 \to 0$). Quá trình sôi kết thúc. Nếu tiếp tục đun nóng nữa thì toàn bộ hơi được đun nóng theo h_2H.

Phân tích quá trình ngưng tụ hệ Q cũng tương tự chỉ khác là sự diễn biến ngược lại với quá trình sôi.

- *Chưng cất*

Chưng cất là quá trình tách dung dịch thành những cấu tử nguyên chất (hay gần nguyên chất) nhờ tính chất: thành phần hơi và thành phần lỏng của dung dịch khác nhau. Sự chưng cất càng dễ nếu thành phần hơi càng khác thành phần lỏng hay hệ số tách càng khác 1 (P_A^o càng khác P_B^o). Trong công nghiệp người ta áp dụng phương pháp *chưng tinh luyện*.

Nguyên tắc như sau:

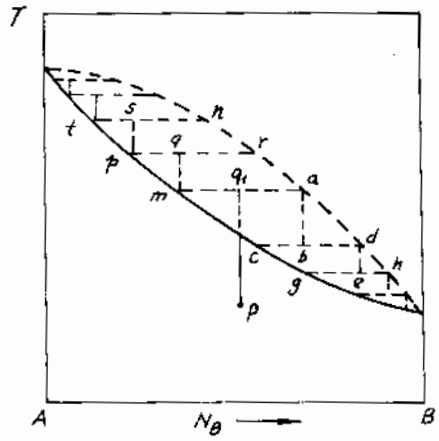
Khi hệ P (hình 5-6) được đun nóng tới q_1 thì hơi biểu diễn ở điểm a cân bằng với lỏng biểu diễn tại m. Ngưng tụ hơi a đến b thì ta được lỏng ở c và hơi ở d. Trong hơi d giàu cấu tử B hơn trong a. Tiếp tục ngưng hơi d đến e, ta được lỏng g và hơi h. Trong hơi h lại giàu B (cấu tử bay hơi) hơn trong d... Cứ tiếp tục ngưng tụ hơi thu được như thế, cuối cùng ta được hơi B nguyên chất (hay gần nguyên chất).

Mặt khác lỏng m được đun nóng tiếp tục đến q, ta được hơi r và lỏng p, trong lỏng p giàu A (cấu tử khó bay hơi) hơn trong lỏng m. Tiếp tục đun nóng lỏng p đến s ta được hơi n và lỏng t, trong lỏng t lại giàu A hơn so với lỏng p, v.v...

Cuối cùng ta sẽ được lỏng A nguyên chất hay gần nguyên chất.

Như vậy, cứ đồng thời đun nóng và ngưng tụ liên tục lỏng và hơi dung dịch AB ở các nhiệt độ khác nhau thì ta sẽ thu được cấu tử A và B nguyên chất.

Đó là nguyên tắc của chưng tinh luyện. Trong thiết bị tinh luyện (cột chưng) (hình 5-7) chất lỏng được gia nhiệt ở phía dưới. Hơi bay lên được lần lượt ngưng tụ ở các "đĩa". Nhiệt độ của các đĩa giảm dần từ dưới lên trên. Hơi đi ra ở đỉnh tháp sẽ giàu B. Lỏng chảy từ trên xuống (do hơi ngưng tụ một phần) cũng lần lượt được đun nóng ở các đĩa. Lỏng chảy về đáy tháp ngày càng giàu A.



Hình 5-6. Biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần" dùng để minh hoạ nguyên tắc chưng luyện.

(ii). Dung dịch thực

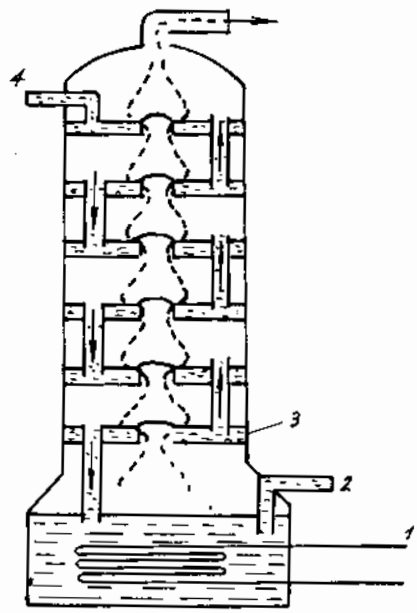
Dung dịch thực là những dung dịch mà áp suất hơi của các cấu tử trong hệ không tuân theo định luật *Raoult* (5-12).

- *Áp suất hơi*: thường gặp hai trường hợp:

– Sai khác dương: áp suất hơi của từng cấu tử và do đó áp suất hơi của dung dịch lớn hơn áp suất tính theo định luật *Raoult* (hình 5-8). Nếu áp suất hơi của hai cấu tử nguyên chất khác nhau ít, trên đường "áp suất hơi - thành phần" thường xuất hiện điểm cực đại (hình 5-9).

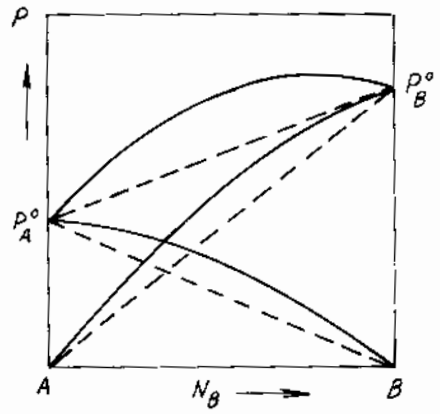
– Sai khác âm: trường hợp sai khác âm thì ta có hình ảnh ngược lại (hình 5-10 và 5-11).

Những dung dịch có thành phần ứng với điểm cực trị (cực đại và cực tiểu) được gọi là dung dịch *đẳng phí*.

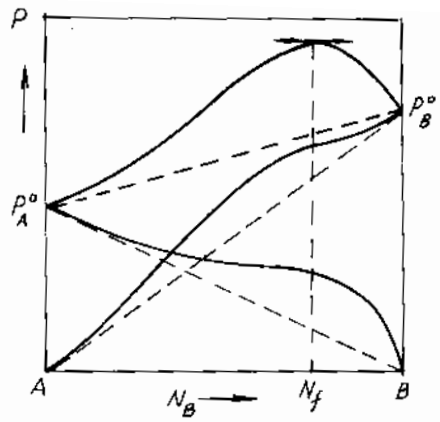


Hình 5-7. Sơ đồ tháp tinh luyện.

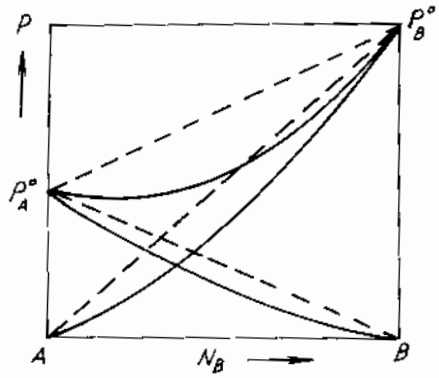
1. Bộ phận gia nhiệt
2. Ống dẫn nguyên liệu vào
3. Đĩa ⇢ : hơi bay lên, → : lỏng hồi lưu về
4. Ống hồi lưu



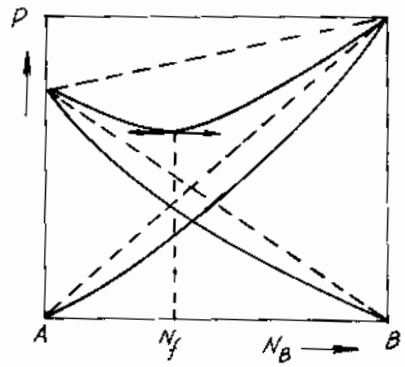
Hình 5-8. Biểu đồ "áp suất hơi - thành phần" của dung dịch sai khác dương.



Hình 5-9. Biểu đồ "áp suất hơi - thành phần" của dung dịch sai khác dương có cực đại.



Hình 5-10. Biểu đồ "áp suất hơi - thành phần" của dung dịch sai khác âm.



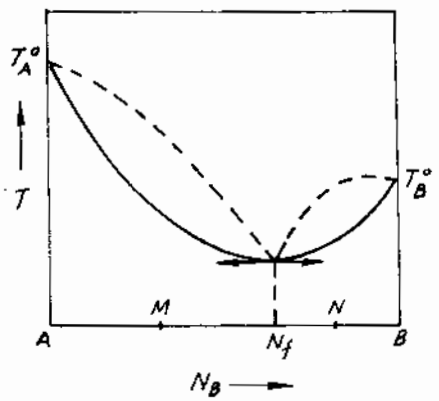
Hình 5-11. Biểu đồ "áp suất hơi - thành phần" của dung dịch sai khác âm có cực tiểu.

Sau đây là một vài dung dịch đẳng phí:

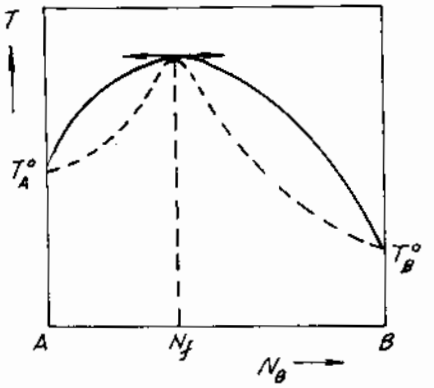
Cấu tử		Nhiệt độ sôi (°C)			% A trong dung dịch đẳng phí
A	B	A	B	Dung dịch đẳng phí	
Dung dịch có điểm cực đại trên đường áp suất hơi					
Nước	Etylic	100,00	78,30	78,13	4,43
Nước	Iso-propylic	100,00	82,41	80,34	12,10
Metylic	Benzen	64,70	80,20	58,34	39,55
Etylic	Benzen	78,30	80,20	68,24	32,37
CS_2	Axeton	46,25	56,25	39,35	66,00
Dung dịch có điểm cực tiểu trên đường áp suất hơi					
Nước	HNO_3	100,00	86,00	120,5	32,00
Nước	HCl	100,00	85,00	108,5	79,76

Đối với dung dịch đẳng phí, *Konovalov* đã chứng minh được rằng *dung dịch đẳng phí có thành phần hơi và lỏng như nhau.*

Đó là nội dung của định luật *Konovalov II*. Do đó, ta thấy rằng, trong biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần" thì đường sôi và đường sương sẽ chập nhau và có tiếp tuyến chung ở điểm cực trị (hình 5-12 và 5-13).



Hình 5-12. Biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần" của hệ có cực đại trên đường áp suất hơi.



Hình 5-13. Biểu đồ "nhiệt độ sôi - thành phần" của hệ có cực tiểu trên đường áp suất hơi.

Vì thành phần hơi và lỏng của dung dịch đẳng phí như nhau nên số cấu tử của hệ đó chỉ bằng 1, K = 1 (theo quy tắc (4-1)). Do đó độ tự do của hệ là:

$$C = K - \Phi + 1$$

Ta xét trong điều kiện P = 1 atm = const:

$$C = 1 - 2 + 1 = 0$$

Hệ không biến, nghĩa là nhiệt độ sôi của dung dịch có thành phần ứng với điểm cực trị là không đổi. Chính vì vậy mà có tên là dung dịch *đẳng phí*.

- *Chưng cất dung dịch có điểm đẳng phí*

Về nguyên tắc, cũng giống như chưng cất dung dịch lý tưởng, nghĩa là cũng phải đồng thời ngưng tụ, đun nóng liên tục hơi và lỏng của hệ trong tháp chưng luyện. Nhưng có một điều khác là: kết quả không được hai cấu tử A và B nguyên chất mà chỉ được một cấu tử nguyên chất và dung dịch đẳng phí. Vì dung dịch đẳng phí (thành phần N_f) có thành phần hơi và lỏng như nhau (giống như chất nguyên chất thì không thể chưng cất được).

Giả sử dung dịch ban đầu có thành phần ở M (hình 5-12), thì kết quả sẽ được:

– Lỏng A nguyên chất (có nhiệt độ sôi cao) ở đáy tháp tinh luyện.

– Hơi đẳng phí N_f (có nhiệt độ sôi thấp) bay ra ở đỉnh tháp. Nếu chưng cất dung dịch đầu có thành phần ở N (hình 5-12) thì ta được lỏng B nguyên chất và hơi đẳng phí.

Nếu áp suất ngoài thay đổi thì thành phần và nhiệt độ của hỗn hợp đẳng phí cũng thay đổi. Điều này hoàn toàn phù hợp với quy tắc pha:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Sự thay đổi đó tuân theo quy tắc *M. C. Vrepxki*: đối với những hệ có cực đại trên đường áp suất hơi, khi tăng áp suất ngoài thì thành phần của hỗn hợp đẳng phí sẽ giàu cấu tử có nhiệt hoá hơi phân tử lớn hơn; đối với hệ có cực tiểu trên đường áp suất hơi thì giàu cấu tử có nhiệt hoá hơi phân tử bé hơn.

Qua đó ta thấy rằng, có thể thay đổi áp suất ngoài để biến hệ có điểm đẳng phí thành hệ không có điểm đẳng phí.

Bấy giờ, chưng tinh luyện ta sẽ thu được các cấu tử nguyên chất.

Ngoài ra, ta có thể cho vào hệ một chất thứ ba, chất này do bản chất hoá học của mình sẽ làm áp suất hơi của từng cấu tử giảm khác nhau, do đó thành phần đẳng phí cũng thay đổi theo.

5.3.2. Trường hợp hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau

Bây giờ ta xét trường hợp hệ hoàn toàn không tan lẫn vào nhau.

(i). Áp suất hơi của hệ

Nếu hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau thì áp suất hơi của mỗi cấu tử là áp suất hơi của nó ở trạng thái nguyên chất. Áp suất hơi của hệ bằng tổng áp suất hơi của hai cấu tử.

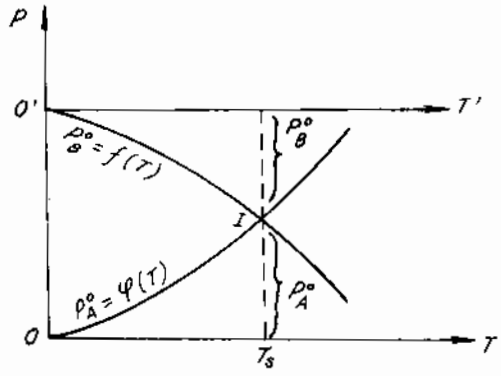
$$P = P_A^o + P_B^o \tag{5-16}$$

(ii). Thành phần hơi

Thành phần hơi không phụ thuộc vào tỷ số lượng chất nằm cân bằng với nhau mà chỉ phụ thuộc vào áp suất của từng cấu tử:

$$\frac{n_{A'}}{n_{B'}} = \frac{N_{A'}}{N_{B'}} = \frac{P_A^o}{P_B^o} \tag{5-17}$$

(iii). Nhiệt độ sôi của hệ



Hình 5-14. Đồ thị dùng để minh hoạ cách xác định nhiệt độ sôi của hệ hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn.

Vì áp suất hơi của hệ lớn hơn áp suất hơi của một cấu tử nên nhiệt độ sôi của hệ thấp hơn nhiệt độ sôi của từng cấu tử. Trong quá trình sôi, nhiệt độ sôi của hệ không đổi cho tới khi nếu có một cấu tử nào đó bay hơi hết hoàn toàn thì nhiệt độ sôi của hệ tăng đến nhiệt độ sôi của cấu tử còn lại.

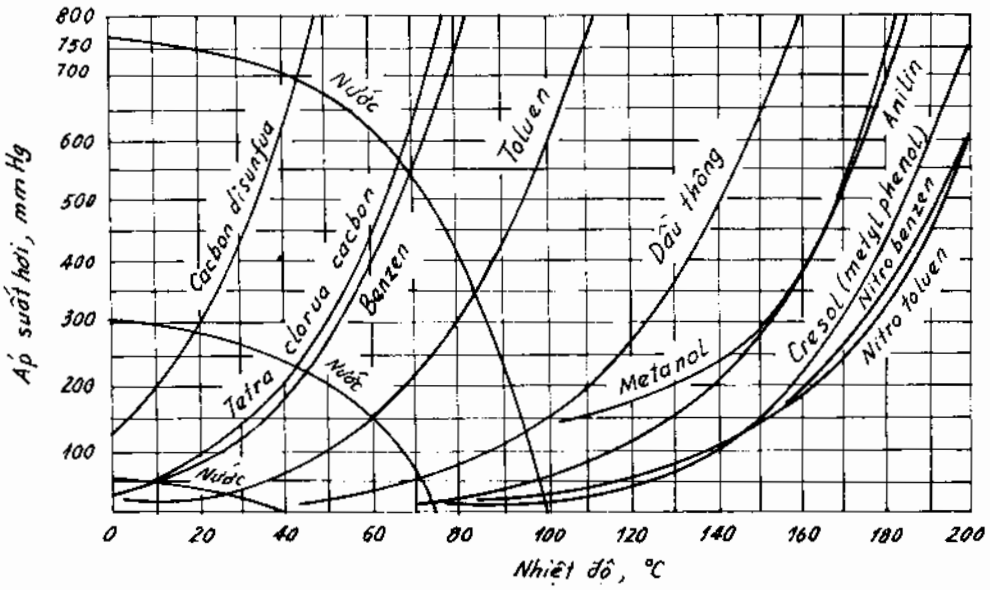
Người ta thường xác định nhiệt độ sôi của hỗn hợp bằng phương pháp đồ thị như sau:

Trên toạ độ POT, (hình 5-14), ta vẽ đường cong $P_A^o = \varphi(T)$: áp suất hơi của cấu tử A phụ thuộc nhiệt độ.

Sau đó lấy trên trục tung 1 đoạn OO' = H (H là áp suất khí quyển) vẽ đường O'T'// OT. Trong hệ toạ độ OO"I' vẽ đường cong $P_B^o = f(T)$. Giao điểm I của hai đường cong có hoành độ là nhiệt độ sôi của hệ, vì ở đó $P = P_A^o + P_B^o = H$.

(iv). Chưng theo hơi nước

Nhiều chất không thể đun đến nhiệt độ sôi của nó vì bị phân huỷ. Nếu gặp trường hợp như thế thì người ta chưng cất chất đó với một chất lỏng khác hoàn toàn không tan lẫn với nó. Khi đó quá trình chưng cất sẽ xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của chất muốn chưng cất. Thường người ta dùng nước để chưng cất những chất hữu cơ không tan lẫn trong nước. Thí dụ tách benzen từ nhựa than đá, tinh chế anilin, phenol, rút tinh dầu từ các hoa, v.v...



Hình 5-15. Biểu đồ áp suất hơi của các chất hữu cơ chưng theo hơi nước.

Từ hình 5-15 ta có thể xác định được nhiệt độ sôi của một số hệ chưng cất theo hơi nước. Thí dụ: benzen sôi ở 80°C nhưng hệ nước benzen sôi ở 70°C.

Bây giờ ta tính lượng nước cần thiết cho quá trình chưng cất.

Gọi n_{H_2O}, n_x là số mol của H_2O và của cấu tử X chưng cất theo hơi nước ở trong pha hơi.

g_{H_2O}, g_x là số gam (g) của H_2O và của cấu tử X.

(g_{H_2O}, g_x là khối lượng của H_2O và của cấu tử X ở thể hơi và thu được ở dạng lỏng do ngưng tụ hơi đó).

Theo công thức (5-17) ta có:

$$\frac{n_x}{n_{H_2O}} = \frac{P_x^o}{P_{H_2O}^o}$$

Mà: $n_x = \frac{g_x}{M_x}$; $\quad n_{H_2O} = \frac{g_{H_2O}}{18}$

Ở đây: M_x là phân tử lượng của chất X

18 là phân tử lượng của nước.

$$\frac{n_x}{n_{H_2O}} = \frac{g_x}{g_{H_2O}} \cdot \frac{18}{M_x} = \frac{P_x^o}{P_{H_2O}^o}$$

$$\frac{g_{H_2O}}{g_x} = \frac{18}{M_x} \cdot \frac{P_{H_2O}^o}{P_x^o}$$

$\frac{g_{H_2O}}{g_x}$: hệ số tiêu hao hơi nước.

Lượng hơi nước cần thiết để chưng cất 1 g chất X là:

$$g_{H_2O} = \frac{18}{M_x} \cdot \frac{P_{H_2O}^o}{P_x^o}$$

Các giá trị $P_{H_2O}^o$, P_x^o tra ở đồ thị (hình 5-15).

5.4. SỰ HOÀ TAN RẮN TRONG LỎNG

Dựa vào lý thuyết hydrat của *Mendeleev*, người ta cho rằng quá trình hoà tan của rắn vào lỏng có những đặc điểm sau:

– Các phân tử chất tan (phân tử, ion hay nguyên tử) ở trong dung dịch liên kết chặt chẽ với một số phân tử dung môi để tạo thành xung quanh nó một "vỏ solvat" (nếu dung môi là nước thì gọi

là "vỏ hydrat"). Lực liên kết giữa phân tử hoà tan và dung môi trong vỏ solvat là lực tĩnh điện giữa các cực trái dấu hay đôi khi là lực liên kết hydro.

– Quá trình solvat hoá (hydrat hoá) là tự diễn biến ($\Delta G < 0$) và giải phóng năng lượng (năng lượng solvat hoá hay năng lượng hydrat hoá). Năng lượng đó được sử dụng để phá vỡ mạng lưới tinh thể. Nếu gọi E_s là năng lượng solvat hoá, U là năng lượng cần để phá vỡ mạng lưới tinh thể thì khi:

$E_s > U$: quá trình hoà tan toả nhiệt;

$E_s = 0$: quá trình hoà tan không kèm theo hiệu ứng nhiệt;

$E_s < U$: quá trình hoà tan thu nhiệt.

– Sự hình thành vỏ solvat (hydrat) giữa dung môi và chất tan không tuân theo định luật thành phần không đổi như trong hợp chất hoá học mà số phân tử dung môi trong vỏ solvat có thể thay đổi. Thí dụ: khi tăng nồng độ chất tan, tăng nhiệt độ thì số phân tử dung môi trong vỏ solvat giảm đi.

Bây giờ ta xét về độ hoà tan của rắn trong lỏng.

Độ hoà tan của rắn trong lỏng phụ thuộc nhiều vào bản chất dung môi và bản chất của chất rắn. Thí dụ: ở 20°C, 1000 gam nước hoà tan được 13,1 mol (2570 g) $AgNO_3$ nhưng chỉ hoà tan $1,25.10^{-5}$ mol (0,0018 g) AgCl. Chưa có quy luật chặt chẽ và định lượng về yếu tố ảnh hưởng này nhưng nói chung sự hoà tan tăng theo quy luật sau: *chất tan dễ tan trong dung môi giống nó.*

Thí dụ: kim loại dễ tan trong kim loại, chất có cực (NaCl) dễ tan trong dung môi có cực (nước,...) và ít tan trong dung môi không cực (C_6H_6, Cl_2). Ảnh hưởng của áp suất đến độ hoà tan rắn trong lỏng rất nhỏ, chỉ có ảnh hưởng của nhiệt độ là đáng kể mà thôi.

5.4.1. Độ hoà tan của chất rắn phụ thuộc nhiệt độ. Phương trình Sreder

Phương trình *Sreder* nêu lên sự phụ thuộc của độ tan của chất rắn trong lỏng phụ thuộc nhiệt độ. Bây giờ ta thiết lập phương trình đó.

Giả sử ta thực hiện quá trình hoà tan rắn vào lỏng như sau: làm nóng chảy rắn A(r) thành lỏng A(l). Sau đó pha loãng A(l) vào dung môi để được dung dịch lý tưởng có nồng độ N_A.

$$\underset{P_A^o}{A\,(r)} \xrightarrow[(1)\ P_{A,l}^o,\ T_{nc},\ N_A = 1]{} A\,(l) \xrightarrow[(2)]{} \underset{P_A^{dd},\ T,\ N_A}{A\,(dd)}$$

Áp dụng định luật *Raoult* (5-12) cho giai đoạn (2) ta có:

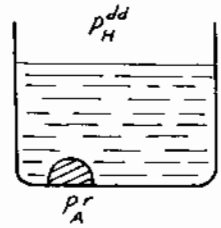
$$N_A = \frac{P_A^{dd}}{P_{A,l}^o}$$

Lấy logarit tự nhiên hai vế:

$$\ln N_A = \ln P_A^{dd} - \ln P_{A,l}^o$$

Đạo hàm theo nhiệt độ T:

$$\frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{d \ln P_A^{dd}}{dT} - \frac{d \ln P_{A,l}^o}{dT} \qquad (a)$$



Hình 5-16. Sơ đồ hoà tan chất rắn A

Khi hoà tan đạt đến cân bằng thì:

$P_{A,r}^o = P_A^{dd}$: điều kiện cân bằng pha 3 của (4-2).

Mặt khác theo phương trình *Clausius-Clapeyron* (4-7), ta có:

$$\frac{d \ln P_{A,r}^o}{dT} = \frac{\lambda_{th}}{R.T^2} \qquad (b)$$

$$\frac{d \ln P_{A,l}^o}{dT} = \frac{\lambda_{bh}}{R.T^2} \qquad (c)$$

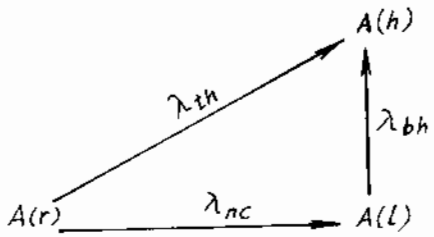
ở đây:

λ_{th}: nhiệt thăng hoa phân tử;

λ_{bh}: nhiệt bay hơi phân tử;

Thay (b), (c) vào (a) ta có:

$$\frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{\lambda_{th}}{R.T^2} - \frac{\lambda_{bh}}{R.T^2}$$



$$\lambda_{th} = \lambda_{nc} + \lambda_{bh}$$

Hình 5-17. Sơ đồ Hess.

Theo định luật *Hess* thì:

$$\lambda_{th} - \lambda_{hh} = \lambda_{nc}$$

Do đó: $$\frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{\lambda_{nc}}{R.T^2} \qquad (5\text{-}19)$$

(5-19) là phương trình *Sreder* ta cần thiết lập. Vì quá trình nóng chảy thu nhiệt $\lambda_{nc} > 0$ nên:

$$\frac{d \ln N_A}{dT} > 0$$

Độ hoà tan của rắn trong lỏng luôn luôn tăng theo nhiệt độ.

Thí dụ: Xác định nhiệt nóng chảy và độ hoà tan ở 50°C của naphtalen ($C_{10}H_8$) trong nitrobenzen nếu biết nhiệt độ nóng chảy của $C_{10}H_8$ là 80°C và độ hoà tan của nó ở 25°C là $N_{C_{10}H_8} = 0,295$. Xem dung dịch là lý tưởng và nhiệt độ nóng chảy không phụ thuộc nhiệt độ.

Giải: Áp dụng (5-19):

$$d \ln N_A = \frac{\lambda_{nc}}{R.T^2}.dT$$

Tích phân phương trình này theo cận:

$$N = 1 \rightarrow N_A \text{ và } T_{nc} \rightarrow T$$

$$\int_1^N d \ln N = \int_{T_{nc}}^{T} \frac{\lambda_{nc}}{R.T^2} = \frac{\lambda_{nc}}{R}.\left[\frac{1}{T_{nc}} - \frac{1}{T}\right]$$

Ở đây: $T_{nc} = 273 + 80 = 353K$

Theo đầu bài khi T = 298K thì độ hoà tan là $N_{C_{10}H_8} = 0,295$.

Thay số vào phương trình trên được:

$$\log 0,295 = \frac{\lambda_{nc}}{19,11}.\left[\frac{1}{353} - \frac{1}{298}\right]$$

$$\lambda_{nc} = 19562,4 \text{ J/mol}$$

Độ hoà tan của $C_{10}H_8$ ở 50°C là:

$$\log N_{C_{10}H_8} = \frac{19562,4}{19,11}.\left[\frac{1}{353} - \frac{1}{323}\right] = -0,2668$$

$N_{C_{10}H_8} = 0,541.$

5.4.2. Độ tăng điểm sôi của dung dịch loãng có chất tan không bay hơi

Trong điều kiện áp suất ngoài không đổi, P = const, nhiệt độ sôi của dung dịch hai cấu tử chỉ phụ thuộc nồng độ.

Thật vậy, vì C = K – Φ + 1

Ở đây, K = 2, Φ = 2 (pha rắn và pha lỏng, nồng độ tương ứng là nồng độ bão hoà)

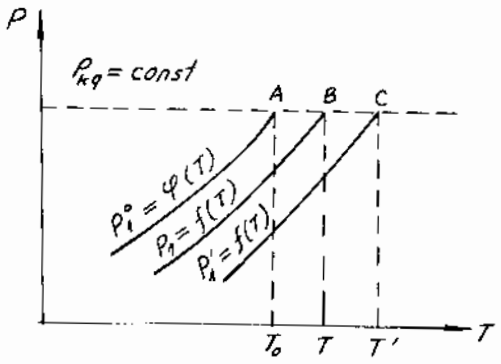
Nghĩa là khi nồng độ thay đổi thì nhiệt độ sôi thay đổi theo. Vì dung môi bay hơi dần (chất tan không bay hơi) nên nồng độ của dung môi giảm dần, do đó áp suất hơi của dung môi trên dung dịch cũng giảm dần ($P_1 = P_1^o.N_1$, N_1 giảm nên P_1 giảm) và nhiệt độ sôi tăng dần. Điều này được chứng tỏ trên đồ thị hình 5-18. Đường cong $P_1^o = \varphi(T)$ biểu diễn quan hệ áp suất hơi dung môi nguyên chất phụ thuộc nhiệt độ.

Đường cong $P_1 = f(T)$ biểu diễn quan hệ áp suất hơi của dung dịch phụ thuộc nhiệt độ.

Đường thẳng P_{kq} (đường chấm chấm) song song trục hoành biểu diễn áp suất khí quyển không đổi.

Hoành độ của điểm A là nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất T_o.

Hoành độ của điểm B là nhiệt độ sôi của dung dịch (chất lỏng sôi trong điều kiện áp suất hơi của nó bằng áp suất hơi của khí quyển). Qua đồ thị ta thấy nhiệt độ sôi của dung dịch lớn hơn nhiệt độ sôi của dung môi $T > T_o$.



Hình 5-18. Sự phụ thuộc áp suất hơi của dung môi nguyên chất và dung dịch vào nhiệt độ.

Nhiệt độ sôi T ngày càng tăng vì P_1 ngày càng giảm.

$P_1' < P_1$ thì $T' > T$.

Độ tăng điểm sôi

Ta gọi $T - T_o = \Delta T_s$ là độ tăng điểm sôi.

Người ta thấy ΔT_s liên hệ với nồng độ chất tan như sau:

$$\Delta T_s = K_s.m, \qquad (5\text{-}20)$$

trong đó: m: nồng độ molan chất tan;

K_s: hằng số nghiệm sôi;

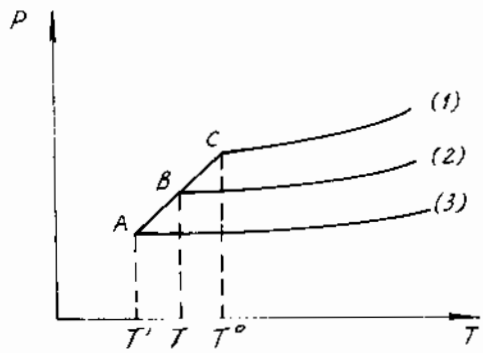
$$K_s = \frac{R.T_o^2}{1000.l_s};$$

với: T_o: nhiệt độ sôi của dung môi;

l_s nhiệt hoá hơi riêng của dung môi [J/g].

K_s chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, không phụ thuộc chất tan.

5.4.3. Sự hạ điểm kết tinh của dung dịch loãng



Hình 5-19. Sự phụ thuộc áp suất hơi vào nhiệt độ.

Ta xét trường hợp chất tan không kết tinh (chỉ có dung môi kết tinh).

Nếu áp suất không đổi thì nhiệt độ kết tinh của một chất nguyên chất cũng không đổi. Đối với dung dịch thì không như vậy vì khi P = const:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Nghĩa là nhiệt độ kết tinh phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Mặt khác vì do dung môi kết tinh nên nồng độ chất tan tăng dần, áp suất hơi của dung môi trên dung dịch giảm dần (theo định luật *Raoult*). Kết quả là nhiệt độ kết tinh cũng giảm dần. Điều này được chứng tỏ trên đồ thị hình 5-19.

Đường ABC biểu diễn quan hệ giữa áp suất hơi của chất rắn nguyên chất phụ thuộc nhiệt độ.

Đường (1) biểu diễn quan hệ giữa áp suất hơi của dung môi nguyên chất phụ thuộc nhiệt độ.

Đường (2) biểu diễn quan hệ giữa áp suất hơi của dung môi trên dung dịch có nồng độ chất tan N.

Đường (3) tương tự đường (2) ứng với dung dịch có nồng độ N', N' > N.

Tại các điểm A, B, C có quá trình cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn (áp suất riêng phần của chúng bằng nhau, nghĩa là, thế hoá của chúng bằng nhau).

Vậy:

T_o: nhiệt độ kết tinh của dung môi;

T: nhiệt độ kết tinh của dung dịch có nồng độ N;

T': nhiệt độ kết tinh của dung dịch có nồng độ N'.

Đúng là nhiệt độ kết tinh của dung dịch thấp hơn dung môi và nhiệt độ kết tinh ngày càng giảm dần.

Gọi $T_o - T = \Delta T_{kt}$ là độ hạ điểm kết tinh (băng điểm).

Người ta cũng tính được:

$$\Delta T_{kt} = K_{kt}.m, \qquad (5\text{-}21)$$

trong đó: m: nồng độ molan chất tan;

K_{kt}: hằng số nghiệm lạnh:

$$K_{kt} = \frac{R.T_o^2}{1000.\rho}$$

với: T_o: nhiệt độ kết tinh của dung môi;

ρ: nhiệt nóng chảy riêng của dung môi [J/g].

K, chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, không phụ thuộc bản chất chất tan.

Xác định phân tử lượng chất tan:

Công thức (5-20) và (5-21) là cơ sở của phép *nghiệm sôi* và *nghiệm lạnh* dùng để xác định phân tử lượng của chất tan.

$$\Delta T = K.m \qquad (5\text{-}20,21)$$

m, ΔT được xác định bằng thực nghiệm. Các giá trị K ứng với các dung môi đã cho sẵn trong sổ tay hoá lý [1]. Từ đó ta xác định được phân tử lượng chất tan M_2.

Nếu làm thí nghiệm với g_2 gam chất tan, g_1 gam dung môi thì m là:

$$m = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{g_1}.1000 = \frac{1000.g_2}{M_2.g_1}$$

Thay m vào (5-20,21) ta tìm được:

$$M_2 = 1000.\frac{K.g_2}{\Delta T.g_1} \qquad (5\text{-}22)$$

5.5. SỰ PHÂN BỐ CHẤT TAN TRONG HAI DUNG MÔI KHÔNG TAN LẪN

Có hai dung môi A và B hoàn toàn không tan lẫn, phân thành hai lớp. Nếu có một chất tan X (rắn, lỏng, khí) có khả năng tan cả trong hai dung môi đó (chất tan không phân ly hay liên hợp) thì nồng độ của X trong A và của X trong B tuân theo định luật phân bố *Nernst*.

5.5.1. Định luật phân bố *Nernst*

Năm 1890, *Nernst* đã tìm ra định luật:

Ở áp suất và nhiệt độ không đổi, tỷ số nồng độ chất tan trong hai dung môi không tan lẫn là hằng số.

$$\frac{\textbf{Nồng độ X trong A}}{\textbf{Nồng độ X trong B}} = \frac{\textbf{X(A)}}{\textbf{X(B)}} = \textbf{const} = \textbf{K} \qquad (5\text{-}23)$$

---

[1] Nếu không có trong bảng thì xác định K bằng cách lấy 1 chất tan đã biết trước phân tử lượng: $K = \frac{M_2.\Delta T.g_1}{1000.g_2}$

K: hệ số (hằng số) phân bố, phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ bản chất dung môi và chất tan, không phụ thuộc vào lượng tương đối của hai dung môi.

Ta chứng minh định luật đó như sau:

Khi quá trình đạt đến cân bằng thì:

$$\mu_{x,(A)} = \mu_{x,(B)}$$

$$\mu^{o}_{x,(A)} + R.T.\ln N_{x,(A)} = \mu^{o}_{x,(B)} + R.T.\ln N_{x,(B)}$$

$$\ln \frac{N_{x,(A)}}{N_{x,(B)}} = \underbrace{\frac{\mu^{o}_{x,(B)} - \mu^{o}_{x,(A)}}{R.T}}_{const(T)} = \ln K$$

$$\frac{N_{x,(A)}}{N_{x,(B)}} = K$$

Đối với dung dịch vô cùng loãng, vì các loại nồng độ tỷ lệ bậc nhất với nhau nên ta có thể viết (5-23) như sau:

$$\frac{N_{x,(A)}}{N_{x,(B)}} = \frac{m_{x,(A)}}{m_{x,(B)}} = \frac{\%X_{(A)}}{\%X_{(B)}} = \frac{C_{x,(A)}}{C_{x,(B)}} = ... = const \qquad (5\text{-}24)$$

5.5.2. Ứng dụng định luật phân bố Nernst

Định luật phân bố *Nernst* có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật hoá học, luyện kim... Sau đây, ta xét vài ví dụ.

(i). Chiết

Chiết là sự tách chất tan từ dung dịch bằng một dung môi không tan lẫn với dung dịch ban đầu (hình 5-20).

Nếu gọi V_o là thể tích dung dịch chứa a gam chất tan mà ta muốn chiết.

V_c là thể tích dung môi dùng để chiết

x_n là số gam chất tan còn lại trong dung dịch sau lần chiết thứ n.

K là hệ số phân bố.

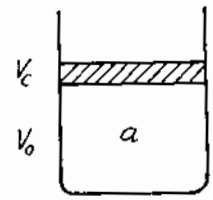
Theo (5-23):

$$K = \frac{\text{Nồng độ chất tan trong dung môi chiết}}{\text{Nồng độ chất tan trong dung dịch}}$$

- Lần chiết thứ nhất:

Nồng độ chất tan trong dung môi chiết $\frac{a - x_1}{V_c}$

Nồng độ chất tan trong dung dịch $\frac{x_1}{V_o}$



Hình 5-20. Sơ đồ chiết chất tan

$$K = \frac{\frac{a - x_1}{V_c}}{\frac{x_1}{V_o}}$$

$$K.\frac{x_1}{V_o} = \frac{a - x_1}{V_c}$$

$$x_1 = a.\frac{V_o}{V_o + K.V_c}$$

- Lần chiết thứ hai:

Nồng độ chất tan trong dung môi chiết $\frac{x_1 - x_2}{V_c}$

Nồng độ chất tan trong dung dịch $\frac{x_2}{V_o}$

$$K = \frac{\frac{x_1 - x_2}{V_c}}{\frac{x_2}{V_o}}$$

$$x_2 = x_1.\frac{V_o}{V_o + K.V_c}$$

Thay x_1 đã tính được ở trên vào công thức tính x_2:

$$x_2 = a.\left(\frac{V_o}{V_o + K.V_c}\right)^2$$

– Sau lần chiết thứ n:

$$x_n = a.\left(\frac{V_o}{V_o + K.V_c}\right)^n \qquad (5\text{-}25)$$

Thí dụ: Có 3 lít dung dịch chứa 100g chất tan, dùng 3 lít dung môi để chiết, so sánh kết quả theo 3 cách:

1. Dùng 1 lần cả 3 lít ($V_c = 3$, $n = 1$)

2. Dùng 3 lần, mỗi lần 1 lít ($V_c = 1$, $n = 3$)

3. Dùng 6 lần, mỗi lần 0,5 lít ($V_c = 0,5$, $n = 6$)

Biết rằng hệ số phân bố chất tan giữa dung môi chiết và dung dịch bằng 10.

Giải:

Áp dụng (5-25) cho từng trường hợp:

1. $x_1 = a.\dfrac{V_o}{V_o + K.V_c} = 100.\dfrac{3}{3+10.3} = 9,09$ gam

2. $x_3 = a.\left(\dfrac{V_o}{V_o + K.V_c}\right)^3 = 100.\left(\dfrac{3}{3+10.1}\right)^3 = 1,23$ gam

3. $x_6 = a.\left(\dfrac{V_o}{V_o + K.V_c}\right)^6 = 100.\left(\dfrac{3}{3+10.0,5}\right)^6 = 0,28$ gam

Qua ví dụ này thấy: muốn chiết tốt thì cần chia nhỏ lượng dung môi để chiết nhiều lần.

(ii). Một vài ứng dụng trong luyện kim

Định luật phân bố có ý nghĩa rất lớn để phân tích các quá trình luyện kim. Gang và xỉ, thép và xỉ, xỉ và sten là những cặp chất lỏng không tan lẫn chứa những tạp chất khác nhau.

Để làm sạch thép lỏng khỏi những tạp chất có hại như lưu huỳnh, phospho, v.v... người ta có thể phủ lên bề mặt thép lỏng một lớp xỉ lỏng, các tạp chất sẽ phân bố giữa chúng theo định luật *Nernst*. Thí dụ: ở 1000°C lưu huỳnh phân bố trong sắt và xỉ (oxyt sắt) theo tỷ số:

$$\frac{(\%S)_{xỉ}}{(\%S)_{Fe}} = 4$$

Bằng cách nào đó làm cho nồng độ lưu huỳnh trong xỉ giảm xuống thì tất nhiên cũng làm giảm nồng độ lưu huỳnh trong thép.

Định luật phân bố *Nernst* còn ứng dụng cho các dung dịch rắn và lỏng nằm cân bằng với nhau. Thí dụ: sự phân bố các tạp chất trong quá trình kết tinh. Điều này đã được ứng dụng rất hiệu quả để làm sạch kim loại bằng phương pháp *"nóng chảy vùng"*.

Năm 1952 *Pfan* đã tìm ra phương pháp nóng chảy vùng như sau:

Các tạp chất phân bố không đồng đều giữa pha lỏng và pha rắn tiếp xúc nhau và tuân theo định luật (5 - 23).

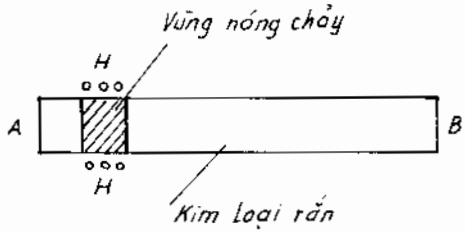
$$\frac{C_{(r)}}{C_{(l)}} = K ,$$

trong đó: $C_{(r)}$: nồng độ tạp chất trong pha rắn;

$C_{(l)}$: nồng độ tạp chất trong pha lỏng;

K: hệ số phân bố.

Nếu K < 1, khi làm nóng chảy một phần vật liệu rắn thì chất lỏng tạo thành sẽ giàu tạp chất. Thí dụ ta làm sạch một thanh kim loại hình trụ bằng cách làm "nóng chảy vùng" đầu A bằng nguồn nóng H (thí dụ, lò cảm ứng cao tần) (hình 5-21) nồng độ của tạp chất trong kim loại lỏng ban đầu là C_o.



Hình 5-21. Sơ đồ nóng chảy vùng.

Sau đó, di chuyển nguồn H sang phải một chút thì phần kim loại đã nóng chảy lại kết tinh và chỉ chứa tạp chất với nồng độ là $C = K.C_o$, bé hơn nồng độ tạp chất ban đầu. Tiếp tục di chuyển H dần đến B thì trong kim loại lỏng tăng dần tạp chất, trong kim loại rắn nồng độ tạp chất sẽ giảm tương ứng. Cứ làm lại như thế nhiều lần ta được kim loại tinh khiết (phía đầu A).

Người ta ứng dụng phương pháp "nóng chảy vùng" để làm sạch germani dùng làm các vật liệu bán dẫn. Các tạp chất (Cu, Fe, Ni) làm giảm độ dẫn điện của vật liệu bán dẫn và có hại đến tính

năng làm việc của các linh kiện vô tuyến. Bằng phương pháp "nóng chảy vùng" người ta có thể làm sạch các tạp chất đó (Cu, Fe, Ni) đến nồng độ nhỏ hơn một nguyên tử tạp chất trên 10^{10} nguyên tử germani.

5.6. HOẠT ĐỘ DUNG DỊCH [1]

5.6.1. Khái niệm

Ở các phần trên, chúng ta đã nghiên cứu một số tính chất của dung dịch lý tưởng.

- Định luật *Henry*:

$$P_i = K.N_i \tag{5-8}$$

- Định luật *Raoult*:

$$P_i = P_i^o.N_i \tag{5-12}$$

- Định luật phân bố *Nernst*:

$$K = \frac{N_{x.(A)}}{N_{x.(B)}} \tag{5-23}$$

- Thế hoá của cấu tử i:

$$\mu_i = \mu_i^o + R.T.\ln N_i \tag{5-9}$$

Các định luật đó dĩ nhiên không đúng cho dung dịch thực, vì mối quan hệ tương tác giữa các tiểu phân trong dung dịch thực phức tạp hơn rất nhiều. Việc xây dựng các định luật mới cho dung dịch thực là cần thiết. Tuy nhiên, điều đó rất khó thực hiện.

Người ta có ý nghĩ là phải tìm một đại lượng nào đó có thể diễn tả các tính chất của dung dịch thực mà vẫn giữ nguyên dạng các công thức như đối với dung dịch lý tưởng mà lại nói lên được sự sai khác giữa dung dịch thực đối với dung dịch lý tưởng.

G. N. Lewis đã đưa ra một đại lượng gọi là *hoạt độ* của dung dịch, ký hiệu là a.

a thoả mãn các yêu cầu trên.

Bây giờ các công thức (5-8), (5-12), (5-23),... đều có thể viết cho dung dịch thực, với điều kiện thay nồng độ bằng hoạt độ.

---

[1] Ở đây chỉ trình bày hoạt độ của dung dịch không điện ly, hoạt độ của dung dịch điện ly sẽ trình bày ở chương 8.

Chẳng hạn:

$$\mu_i = \mu_i^{ch} + R.T.\ln a_i \qquad (5\text{-}26)$$

μ_i^{ch} : thế hoá của cấu tử i ở trạng thái chuẩn [1]

Ta chứng minh được rằng hoạt độ tỷ lệ với áp suất hơi của cấu tử.

Thật vậy, khi cân bằng thì thế hoá của cấu tử i trong dung dịch bằng thế hoá của nó trong pha hơi trên dung dịch (điều kiện cân bằng pha thứ 3 (4-2)).

$$\mu_i = \mu_i^k = \mu_i^{o,k} + R.T.\ln P_i \qquad (5\text{-}27)$$

Thế hoá của cấu tử i ở trạng thái chuẩn:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^{o,k} + R.T.\ln P_i^{ch} \qquad (5\text{-}28)$$

Lấy (5-27) trừ đi (5-28):

$$\mu_i - \mu_i^{ch} = R.T.\ln \frac{P_i}{P_i^{ch}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{ch} + R.T.\ln \frac{P_i}{P_i^{ch}} \qquad (5\text{-}29)$$

So sánh (5-29) với (5-26) ta được:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{ch}} \qquad (5\text{-}30)$$

Đó là biểu thức liên hệ giữa hoạt độ của cấu tử i trong dung dịch và áp suất hơi của nó.

Từ công thức (5-28) và (1-4) ta thấy $R.T.\ln a_i$ là công chuyển đẳng nhiệt 1 mol cấu tử i từ trạng thái có áp suất hơi P_i^{ch} đến một trạng thai khác có áp suất hơi P_i.

a_i là đại lượng không thứ nguyên theo (5-30).

5.6.2. Chọn trạng thái chuẩn

Trạng thái chuẩn được chọn sao cho khi tính chất của dung dịch thực trở nên dung dịch lý tưởng thì hoạt độ trùng với nồng độ.

[1] Là trạng thái ta chọn theo yêu cầu mục 5.6.2

Đối với dung dịch của hai cấu tử tan lẫn hoàn toàn thì ta chọn trạng thái nguyên chất làm trạng thái chuẩn. Vì theo (5-12) đối với dung dịch lý tưởng ta có:

$$P_i = P_i^o.N_i$$

Hay: $$N_i = \frac{P_i}{P_i^o} \qquad (5\text{-}12)$$

So sánh (5-12) với (5-30) thì nồng độ bằng hoạt độ chỉ khi $P_i^{ch} = P_i^o$. Do vậy, đối với dung dịch lý tưởng (hoàn thiện) nếu chọn trạng thái chất nguyên chất làm trạng thái chuẩn thì:

$$a_i = N_i = \frac{P_i}{P_i^o}$$

Dung dịch thực không tuân theo định luật *Raoult* (5-12) nên:

$$N_i \neq a_i = \frac{P_i}{P_i^o}$$

Sự sai khác giữa nồng độ và hoạt độ của dung dịch thực được đặc trưng bởi *hệ số hoạt độ* γ_i.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} \qquad (5\text{-}31)$$

Nếu dung dịch là lý tưởng $\gamma_i = 1$.

Nếu dung dịch không phải là lý tưởng $\gamma_i \neq 1$.

Đối với dung dịch khí hoà tan có hạn trong lỏng thì trạng thái chuẩn của dung môi lỏng (1) ta vẫn chọn là chất nguyên chất như trên: khi dung dịch vô cùng loãng (lý tưởng) dung môi vẫn tuân theo định luật *Raoult* (5-12).

Còn đối với chất tan (2) ta chọn trạng thái chuẩn như sau: khi dung dịch vô cùng loãng chất tan tuân theo định luật *Henry* (5-8).

$N_2 = K.P_2$ K: hệ số *Henry*

So sánh (5-8) với (5-30) thì nồng độ bằng hoạt độ chỉ khi:

$$P_i^{ch} = \frac{1}{K}$$

Do vậy, chúng ta chọn trạng thái chuẩn cho chất tan là trạng thái mà tại đó chất tan có áp suất hơi bằng nghịch đảo của hệ số *Henry*.

5.6.3. Phương pháp xác định hoạt độ

Ở đây chỉ nêu một vài phương pháp.

(i). Đo áp suất hơi

Theo biểu thức (5-30), nếu chúng ta đo được áp suất hơi P_i và P_i^{ch} thì sẽ xác định được hoạt độ a_i.

Phương pháp này đơn giản nhưng chỉ thích hợp cho những chất dễ bay hơi.

Thí dụ 1: Áp suất hơi của Zn lỏng nguyên chất ở 957K là $P^o_{Zn} = 0,0512$ atm, áp suất hơi của nó trên hợp kim lỏng Zn - Sn là $P_{Zn} = 0,0208$ atm khi $N_{Zn} = 0,226$. Xác định hoạt độ của Zn.

Giải: Vì Zn, Sn ở trạng thái lỏng tan lẫn với nhau hoàn toàn nên ta chọn trạng thái chuẩn là Zn lỏng nguyên chất, nên:

$$a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{P^o_{Zn}} = \frac{0,0208}{0,0512} = 0,340$$

$$\gamma_{Zn} = \frac{0,340}{0,226} = 1,505$$

Thí dụ 2: Ở 0°C thực nghiệm cho biết áp suất hơi riêng phần của CO_2 trên dung dịch H_2O-CO_2 phụ thuộc nồng độ dung dịch theo bảng sau (cột 1 và 2). Xác định hoạt độ của CO_2 và hệ số hoạt độ γ_{CO_2}.

C_{CO_2} (cm^3/cm^3)	P_{CO_2}	$\frac{C_{CO_2}}{P_{CO_2}}$	$a_{CO_2} = K.P_{CO_2}$	$\gamma_{CO_2} = \frac{a_{CO_2}}{C_{CO_2}}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
33,74	30	1,12	54,00	1,60
26,65	20	1,33	36,00	1,35
16,03	10	1,60	18,00	1,12
8,65	5	1,73	9,00	1,04
1,80	1	1,80	1,80	1,00
0,90	0,5	1,80	0,90	1,00

Giải: Khí CO_2 tan có hạn trong H_2O, để xác định hoạt độ của CO_2, a_{CO_2}, ta chọn trạng thái chuẩn ứng với điều kiện:

$$P^{ch}_{CO_2} = \frac{1}{K}$$

Khi dung dịch vô cùng loãng thì tuân theo định luật *Henry*:

$$C_2 = K_2.P_2$$

Lập tỷ số $\frac{C_2}{P_2}$ (cột 3) ta tìm được $K_2 = 1,80 = const$ (chứng tỏ khi $C_{CO_2} = 1,8\ cm^3/cm^3$ thì dung dịch là lý tưởng - vô cùng loãng).

$$P_{CO_2} = P^{ch}_{CO_2}.a_{CO_2}$$

Nên: $a_{CO_2} = K.P_{CO_2}$ (kết quả ở cột 4)

Và: $\gamma_{CO_2} = \frac{a_{CO_2}}{C_{CO_2}} = \frac{K.P_{CO_2}}{C_{CO_2}}$ (kết quả ở cột 5)

(ii). Xác định hoạt độ theo định luật phân bố

Giả sử muốn xác định hoạt độ của cấu tử X trong dung môi A, $a_{x,(A)}$. Ta chọn 1 dung môi B hoàn toàn không tan lẫn với A và là dung dịch vô cùng loãng của X.

Nên: $a_{x,(B)} = C_{x,(B)}$ (I)

Cho x phân bố vào 2 dung môi A và B. Theo định luật phân bố *Nernst*:

$$\frac{a_{x,(A)}}{a_{x,(B)}} = K_n = const(T)$$

Khi nồng độ của X trong A còn nhỏ thì:

$$\frac{C_{x,(A)}}{C_{x,(B)}} = \frac{a_{x,(A)}}{a_{x,(B)}} = K_n \quad (II)$$

Biết K_n ta sẽ suy ra:

$$a_{x,(A)} = K_n.a_{x,(B)}$$

Mà theo (I) thì:

$$a_{x,(A)} = K_n.C_{x,(B)}$$

Thí dụ: Xác định hoạt độ và hệ số hoạt độ của $HgCl_2$ trong nước theo hệ số phân bố K_n giữa nước và benzen.

Số thứ tự	Nồng độ benzen trong nước, C_1	Nồng độ $HgCl_2$ trong benzen, C_2	$K = \frac{C_1}{C_2}$	Hoạt độ a_1	$\gamma_1 = \frac{a_1}{C_1}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	0,001345	0,000155	11,90	0,001345	1
2	0,00369	0,000310	11,90	0,00369	1
3	0,00738	0,000618	11,90	0,00738	1
4	0,0648	0,00524	12,35	0,00524.11,90 = 0,0624	0,963
5	0,1578	0,01222	12,90	0,01222.11,90 = 0,1460	0,925
6	0,2866	0,0210	13,61	0,02100.11,90 = 0,2500	0,872

Các số liệu cho trong cột (2) và (3) của bảng trên.

Giải: Trong 3 thí nghiệm đầu nồng độ C_1 nhỏ nên tỷ số $\frac{C_1}{C_2}$ không đổi. Điều đó cho phép ta xác định được $K_n = 11,90$. Giả thiết rằng trong các thí nghiệm 4, 5, và 6, $a_2 = C_2$ (xem là dung dịch loãng) thì ta sẽ có:

$a_1 = K_n.C_2$ (kết quả tính được ở cột 5)

$\gamma_1 = \frac{a_1}{C_1}$ (kết quả tính được ở cột 6)

Ngoài ra còn một số phương pháp khác nữa như xác định hoạt độ theo cân bằng hoá học, theo phương trình *Gibbs-Duhem*, v.v... mà chúng ta không xét ở đây.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa và phân loại dung dịch.

2. Trình bày về các cách biểu diễn nồng độ và tìm mối liên hệ giữa chúng.

3. Định nghĩa về đại lượng mol riêng phần. Cho thí dụ.

4. Đại lượng, mol riêng phần có những tính chất gì?

5. Trình bày về ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ đến độ hoà tan của khí trong lỏng.

6. Phát biểu về định luật *Raoult*. Giới hạn ứng dụng của định luật *Raoult* và *Henry*.

7. Trình bày về định luật *Konovalov I* và ứng dụng của nó. Nguyên tắc của chưng tinh luyện như thế nào? Kết quả chưng tinh luyện hệ đẳng phí là gì? Có thể thu được hai cấu tử nguyên chất không?

8. Vì sao phải chưng cất theo hơi nước? Tính lượng hơi nước cần thiết để chưng 1 g cấu tử đã cho.

9. Trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoà tan của rắn.

10. Chứng minh rằng nhiệt độ sôi của dung dịch cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi, nhiệt độ kết tinh thì thấp hơn.

11. Phát biểu định luật phân bố *Nernst* và ứng dụng của nó.

12. Hoạt độ là gì? Nêu các cách xác định hoạt độ đã biết.

Bài tập

1. Hỗn hợp đẳng phí của hệ etylic - benzen có thành phần là 44,8% mol benzen và 55,2% mol rượu. Tính thành phần hỗn hợp này theo phần trăm trọng lượng ?

2. Áp suất hơi bão hoà của phospho trên dung dịch Fe - P ở 2080K là:

N_P	0,0023	0,0061	0,0093	0,0100	0,0198
$P_P.10^8$ bar	2,15	6,79	10,66	11,31	22,40

Sự hoà tan của phospho trong sắt có tuân theo định luật *Henry* không?

Đáp số: $K = 1,11.10^{-5}$

3. Ở 25°C áp suất hơi nước là 23,7 mmHg. Tính áp suất hơi ở nhiệt độ đó của dung dịch 10% glyxerin trong nước.

Đáp số: 23,1 mmHg

4. Hoà tan 0,645 g naphtalen ($C_{10}H_8$) trong 43,25 g dioxan ($C_4H_8O_2$) thì độ tăng điểm sôi là 0,364°C. Hoà tan 0,784 g chất A vào 45,75 g dioxan thì độ tăng điểm sôi là 0,255°C. Xác định trọng lượng phân tử của chất A.

Đáp số: M = 210,1

5. Một dung dịch nước kết tinh ở −1,5°C. Xác định:

a) Nhiệt độ sôi của dung dịch.

b) Áp suất hơi của dung dịch ở 25°C.

Áp suất hơi nước ở 25°C là 23,76 mmHg. Hằng số nghiệm lạnh và nghiệm sôi của nước lần lượt là 1,86 và 0,51.

Đáp số: a) 100,411°C

b) 23,42 mmHg

6. Xét một dung dịch gồm 30% toluen và 70% benzen (theo khối lượng) ở 30°C, xác định:

a) Áp suất hơi tổng cộng của dung dịch và áp suất hơi riêng phần benzen và toluen.

b) Thành phần hơi (theo phân tử phần) cân bằng với dung dịch ở 30°C. Áp suất hơi của benzen và toluen lần lượt là 120,2 và 36,7 mmHg.

Đáp số: a) 97,9; 88,1; 9,6 mmHg

b) 0,9; 0,1

7. Ở 25°C, hệ số phân bố của rượu giữa CCl_4 và H_2O là 0,024. Xác định sự phân bố 1 gam rượu trong hỗn hợp gồm 20ml H_2O và 50ml CCl_4.

Phân tử lượng của rượu trong hai dung môi bằng nhau.

Đáp số: 0,9434; 0,0566

CHƯƠNG 6

HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ HẤP PHỤ

Trong tự nhiên, cũng như trong công nghiệp, nhất là, trong công nghiệp hoá học chúng ta thường rất hay gặp các quá trình dị thể. Ví dụ, sự phân huỷ hoặc hình thành một hợp chất hoá học rắn, sự hoà tan chất tan, chất khí và chất lỏng trong một dung môi nào đó..., các quá trình xúc tác dị thể, các phản ứng điện cực, keo tụ, các công đoạn làm sạch và phân riêng các hỗn hợp khí và lỏng, v.v... đều là những quá trình dị thể. Trong đó, trạng thái và tính chất của các phân tử (nguyên tử hay ion) ở bề mặt phân chia pha (khí - rắn, lỏng - rắn, rắn - rắn, lỏng - lỏng, và lỏng - khí) rất khác so với bên trong pha thể tích. Sự khác nhau đó tạo ra một *hiện tượng bề mặt* đặc biệt.

Nghiên cứu *hiện tượng bề mặt* đó giúp chúng ta hiểu được rất nhiều hiện tượng khác nhau xảy ra trong các quá trình hoá học, vật lý, sinh học,... liên quan đến những hoạt động khoa học và công nghệ của chúng ta.

6.1. SỰ HẤP PHỤ KHÍ VÀ HƠI TRÊN BỀ MẶT RẮN

6.1.1. Các khái niệm và định nghĩa

- ***Sự hấp phụ***

Bên trong một vật rắn thường bao gồm các nguyên tử (ion hoặc phân tử), giữa chúng có các liên kết cân bằng để tạo ra các mạng liên kết cứng (chất vô định hình) hoặc các mạng tinh thể có quy luật (chất tinh thể). Trong khi đó, các nguyên tử (ion hoặc phân tử) nằm ở bề mặt ngoài không được cân bằng liên kết, do đó khi tiếp xúc với một chất khí, vật rắn luôn có khuynh hướng thu hút các phân tử khí lên bề mặt của nó để cân bằng liên kết. Kết quả là, nồng độ của chất khí ở trên pha bề mặt lớn hơn trong pha thể tích. Người ta gọi đó là hiện tượng hấp phụ. Vậy, *hấp phụ là sự tăng nồng độ của khí (hơi) trên bề mặt phân cách pha (rắn - khí).*

- ***Chất hấp phụ*** (chất hp) là chất có bề mặt thực hiện sự hấp phụ. *Chất bị hấp phụ* (bhp) là chất bị thu hút lên bề mặt chất hp. Ví dụ, silicagel hấp phụ hơi nước: silicagel là chất hấp phụ, hơi nước là chất bị hấp phụ.

- ***Bề mặt riêng***: một chất có bề mặt càng phát triển thì khả năng hấp phụ càng tốt. Để có thể so sánh khả năng hấp phụ giữa các chất người ta sử dụng khái niệm *bề mặt riêng*: đó là diện tích bề mặt của chất hấp phụ tính cho một gam chất hấp phụ, có đơn vị [m^2/g]. Bề mặt riêng của silicagel có thể từ 200 - 700 m^2/g (tuỳ theo cách điều chế), zeolit 500 - 800 m^2/g, than hoạt tính ≈ 1.000 m^2/g hoặc lớn hơn, v.v...

- ***Các kiểu lực hấp phụ***

Trong hấp phụ, các phân tử (nguyên tử) của chất bị hấp phụ liên kết với bề mặt chất hấp phụ bằng các lực tương tác khác nhau:

- Lực *Van der Waals*: đó là các lực tương tác lưỡng cực - lưỡng cực giữa các phân tử (hoặc các nhóm phân tử). Lực đó yếu và giảm rất nhanh theo khoảng cách giữa các phân tử. Đối với nguyên tử, do các electron chuyển động xung quanh hạt nhân tạo ra một điện trường ngoài của nguyên tử. Điện trường đó làm biến dạng một ít điện trường của nguyên tử khác khi chúng tiến sát lại nhau, và tạo ra một lực tương tác giữa chúng. Trong khí thực, lực *Van der Waals* gây ra các tương tác giữa các nguyên tử (phân tử) khí, do đó dẫn đến các sai khác về tính chất của khí thực so với khí lý tưởng.

Sự hấp phụ do các lực tương tác *Van der Waals* được gọi là *hấp phụ vật lý*. Trong trường hợp này, năng lượng tương tác E_a giữa các chất rắn (chất hấp phụ) và các khí (chất bị hấp phụ) chỉ cao hơn một ít hoặc xấp xỉ với năng lượng hoá lỏng E_l của khí đó.

- Lực liên kết hoá học: Các phân tử (nguyên tử) của các chất khí tác dụng với các "hoá trị tự do" của các tiểu phân bề mặt vật rắn để hình thành các liên kết có bản chất hoá học, nghĩa là, *có sự phân bố lại mật độ electon* trong phân tử (nguyên tử) của khí trong phức hấp phụ trung gian [khí - rắn]*.

Sự hấp phụ xảy ra do lực liên kết hoá học được gọi là *hấp phụ hoá học*.

Hấp phụ hoá học là cơ sở cho các quá trình xúc tác dị thể. Song, cần phải lưu ý rằng, trong xúc tác dị thể, các liên kết hoá học không được yếu quá, và không được bền quá. Nếu yếu quá thì chưa đủ để hình thành các liên kết mới với chất xúc tác, còn bền quá thì chất xúc tác không còn là tác nhân trung gian mà sẽ là một sản phẩm bền vững

Nhiệt hấp phụ hoá học xấp xỉ 10 kcal/mol.

6.1.2. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Trong nghiên cứu hấp phụ người ta quan tâm đến thể tích (V) chất bị hấp phụ ứng với các áp suất cân bằng (P) của khí (hơi) trên bề mặt chất rắn (chất hấp phụ) ở tại một nhiệt độ không đổi (T = const). Mối quan hệ V = f(P) ở T = const được gọi là *đường đẳng nhiệt hấp phụ* (phương trình hấp phụ đẳng nhiệt).

Tuỳ thuộc vào bản chất lực hấp phụ, bản chất và đặc điểm của chất hấp phụ và bị hấp phụ mà có những đường đẳng nhiệt hấp phụ khác nhau. Song, một số đường đẳng nhiệt thường được biết đến và hay sử dụng nhất là (bảng 6-1):

Bảng 6 - 1. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Tên	Phương trình	Lĩnh vực ứng dụng
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{b.P}{1 + b.P}$	Hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học
Henry	$V = k.P$	Hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học
Freundlich	$V = k_F.P^{1/n}$ $(n > 1)$	Hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học
TemKin	$V = k_T.\log k.P$	Hấp phụ hoá học
Brunauer - Emmett - Teller (BET)	$\frac{P}{V.(P_o - P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C-1}{V_m.C}.\frac{P}{P_o}$	Hấp phụ vật lý

Trong bảng 6-1, V: thể tích chất bị hấp phụ tính cho một gam chất rắn, V_m: thể tích chất hấp phụ cần thiết để tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt của một gam chất rắn ở áp suất cân bằng P, P_o: áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ, $\theta = \frac{V}{V_m}$ được gọi là phần bề mặt bị hấp phụ. Tất cả các ký hiệu khác là các hằng số.

Phương trình *Langmuir* được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực hấp phụ hoá học, là phương trình được sử dụng trong tính toán động học các phản ứng dị thể. Phương trình BET là phương trình hấp phụ vật lý đa lớp, được sử dụng khá phổ biến khi nghiên cứu bề mặt riêng và kích thước mao quản của các hệ vật liệu mao quản.

(i). Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Khi thiết lập phương trình này, người ta xuất phát từ các giả thiết sau đây:

1. những tiểu phân bị hấp phụ liên kết với những trung tâm hấp phụ xác định trên bề mặt chất hấp phụ;
2. một tâm hấp phụ có thể liên kết với một và chỉ một tiểu phân bị hấp phụ;
3. các tiểu phân bị hấp phụ không tương tác lẫn nhau;
4. bề mặt hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là, năng lượng hấp phụ trên tất cả các tâm là như nhau.

Có thể hình dung sự hấp phụ như một quá trình dị thể:

$$\text{Khí} + \text{Rắn} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [\text{Khí - Rắn}]$$

Tại thời điểm cân bằng: P 1 - θ θ

trong đó: P: áp suất cân bằng của khí;

1 - θ: phần bề mặt chất hấp phụ rắn còn trống, chưa bị hấp phụ;

θ: phần bề mặt đã bị hấp phụ.

Tốc độ quá trình hấp phụ v_1 tỉ lệ với áp suất P và bề mặt tự do:

$$v_1 = k_1.P.(1 - \theta)$$

Tốc độ khử hấp phụ v_2:

$$v_2 = k_2.\theta$$

k_1, k_2 là hằng số hấp phụ và khử hấp phụ tương ứng.

Khi cân bằng: $v_1 = v_2$

$$k_1.P.(1 - \theta) = k_2.\theta$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{k_2}.P = b.P, \text{ với } b = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\theta = \frac{b.P}{1 + b.P} \qquad (6\text{-}1)$$

(6-1) là phương trình đẳng nhiệt *Langmuir*.

Đối với hệ gồm hai chất khí A và B thì phương trình *Langmuir* có dạng:

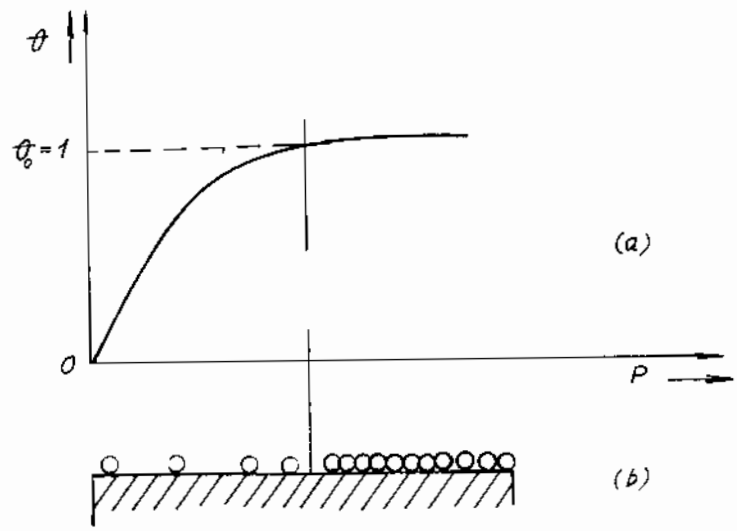
$$\left.\begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A.P_A}{1 + b_A.P_A + b_B.P_B} \\ \theta_B &= \frac{b_B.P_B}{1 + b_A.P_A + b_B.P_B} \end{aligned}\right\} \qquad (6\text{-}2)$$

b_A, b_B - hằng số *Langmuir* của khí A và B. P_A,P_B - áp suất riêng phần của A và B tương ứng.

Tổng quát, khi hấp phụ đồng thời i chất khí:

$$\theta_i = \frac{b_i.P_i}{1 + \sum_{1}^{j} b_j.P_j} \qquad \text{với } j = 1, 2, 3, \ldots, i, j. \qquad (6\text{-}3)$$

Có thể biểu diễn (6-1) bằng đồ thị như trên hình (6-1):



Hình 6 -1: Sơ đồ hấp phụ theo phương trình *Langmuir:*

a: đồ thị "0-P", b: sơ đồ hấp phụ, O: phân tử bị hấp phụ, ////// bề mặt rắn.

Khi P = 0: $\theta = 0$

Khi P lớn: $1 + b.P \approx b.P$,

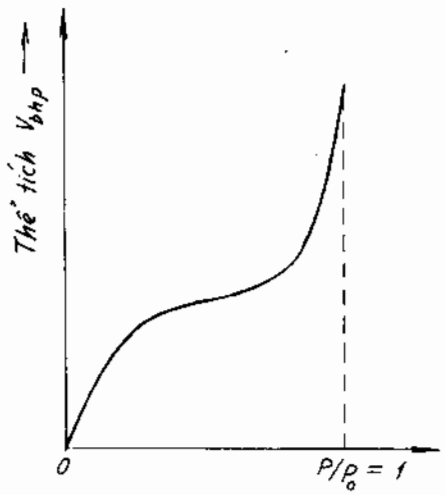
$$\theta \rightarrow 1 = \theta_o$$

Khi $\theta \rightarrow 1$, bề mặt đã được lấp đầy bởi một lớp đơn phân tử.

(ii) Phương trình hấp phụ Brunauer - Emmett - Teller (BET)

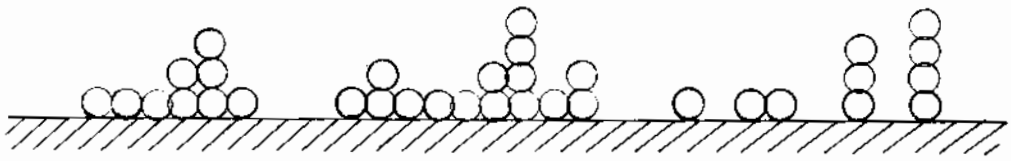
Trong thực tế, người ta thấy có nhiều dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ khác với đường đẳng nhiệt *Langmuir*, chẳng hạn, như đường đẳng nhiệt hấp phụ có dạng hình chữ S (hình 6-2).

Các nhà khoa học *Brunauer, Emmett* và *Teller* đã tìm ra lý thuyết giải thích và diễn tả định lượng mối quan hệ đó dưới dạng phương trình đẳng nhiệt mang tên BET. Lý thuyết BET cho rằng, sự hấp phụ khí (hơi) trên bề mặt rắn là hấp phụ vật lý, ở giai đoạn áp suất cân bằng còn thấp ($0,05 < P/P_o < 0,3$) sự hấp phụ xảy ra như lý thuyết hấp phụ *Langmuir* (phân tử khí liên kết trực tiếp với các tâm hấp phụ trên bề mặt rắn, và lớp hấp phụ đơn phân tử). Song nếu tiếp tục tăng áp suất hấp phụ thì sự hấp phụ có thể xảy ra không phải đơn lớp (phân tử) mà đa lớp (phân tử) như hình 6-3, khi P tiến tới P_o thì có thể xảy ra sự ngưng tụ. Do đó đường đẳng nhiệt hấp phụ gần giá trị $P/P_o = 1$, tăng vụt lên, tạo ra dáng chữ S (Hình 6-2).



Hình 6 -2: Đường cong hấp phụ dạng chữ S:

$\frac{P}{P_o}$: áp suất tương đối; P_o: áp suất hơi bão hoà.



Hình 6-3: Sơ đồ hấp phụ đa lớp (phân tử) theo lý thuyết BET.

Để thiết lập phương trình đẳng nhiệt hấp phụ BET, người ta đều thừa nhận các giả thiết của *Langmuir*, song còn được bổ sung thêm:

1) Entanpy hấp phụ của các phân tử không thuộc lớp thứ nhất đều bằng nhau và bằng entanpy hoá lỏng Q_L.

2) Số lớp hấp phụ trở nên vô cùng ở áp suất bão hoà.

Dựa trên cơ sở đó, người ta đã thiết lập được phương trình BET như:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C.\frac{P}{P_o}}{\left(1-\frac{P}{P_o}\right)\left(1-\frac{P}{P_o}+C.\frac{P}{P_o}\right)} \qquad (6\text{-}4)$$

Biến đổi (6-4) có thể nhận được dạng giống như phương trình BET ở trong bảng 6-1:

$$\frac{P}{V.(P_o-P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C-1}{V_m.C}.\frac{P}{P_o} \qquad (6\text{-}5)$$

Dạng (6-5) thuận tiện cho việc xác định thực nghiệm bề mặt riêng của chất hấp phụ (sẽ trình bày ở phần sau).

❖Xem sự hấp phụ đa lớp trên bề mặt đồng nhất bao gồm một loạt giai đoạn hấp phụ tạo ra các phức hấp phụ:

Hơi + bề mặt tự do ⇀ phức hấp phụ [R - đơn phân tử]

Hơi + phức hấp phụ [R - đơn phân tử] ⇀ phức hấp phụ [R - hai phân tử]

Hơi + phức hấp phụ [R - hai phân tử] ⇀ phức hấp phụ [R - ba phân tử]

v.v... (a)

Trong đó [R - đơn phân tử]:

[R - hai phân tử]:

[R - ba phân tử]:

Giả sử θ_1, θ_2, θ_3 ... phần bề mặt bị chiếm bởi phức [R - đơn phân tử], [R - hai phân tử], ...

Lượng hấp phụ:

$$V = V_m (0_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + ...) \qquad (b)$$

V: thể tích chất bị hấp phụ (cm^3/g)

V_m: thể tích chất bị hấp phụ tương ứng với một lớp hấp phụ đơn phân tử đặc sít trên bề mặt rắn (cm^3/g).

Hằng số cân bằng của các giai đoạn hấp phụ đơn lớp, hai lớp,...

$$K_1 = \frac{\theta_1}{P.\theta_o}, \qquad K_2 = \frac{\theta_2}{P.\theta_1}, \qquad K_3 = \frac{\theta_3}{P.\theta_2}, ...$$

Ở đây, θ_o phần bề mặt tự do chưa bị hấp phụ, K_1 là hằng số lớn hơn so với K_2 vì khả năng hấp phụ của các lớp thứ 2, 3, ... giảm mạnh do năng lượng hấp phụ yếu và theo giả thiết 1 của BET thì $K_2 = K_3 = ... = K_L$, với K_L hằng số của giai đoạn ngưng tụ (cân bằng hơi ⇌ lỏng)*: $K_L = \frac{1}{P_o}$ (P_o áp suất hơi bão hoà).

Do đó :

$$\left.\begin{aligned} \theta_2 &= K_2.P.\theta_1 = K_L.P.\theta_1 = \frac{P}{P_o}.\theta_1 \\ \theta_3 &= K_3.P.\theta_2 = (K_L.P)^2.\theta_1 = \left(\frac{P}{P_o}\right)^2.\theta_1 \\ \theta_4 &= K_4.P.\theta_3 = (K_L.P)^3.\theta_1 = \left(\frac{P}{P_o}\right)^3.\theta_1 \\ &\text{v.v...} \end{aligned}\right\} \qquad (c)$$

Thay các giá trị θ_2, θ_3, θ_4 vào (b):

$$V = V_m.K_1.P.\theta_o\left[1 + 2\frac{P}{P_o} + 3\left(\frac{P}{P_o}\right)^2 + ...\right] \qquad (d)$$

---

* Quá trình ngưng tụ: Hơi ⇌ Lỏng
Khi cân bằng: P_o a
(P_o: áp suất hơi bão hoà, hoạt độ của lỏng, nguyên chất a = 1)
Hằng số cân bằng ngưng tụ: $K_2 = \frac{a}{P_o} = \frac{1}{P_o}$

Mặt khác:

$$\theta_o + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + ... = \theta_o\left\{1 + K_1 P.\left[1 + \frac{P}{P_o} + \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + ...\right]\right\} = 1 \qquad (g)$$

Vì: $$1 + \frac{P}{P_o} + \left(\frac{P}{P_o}\right)^2 + ... = \frac{1}{1 - \frac{P}{P_o}} \qquad (h)$$

Nên: $$1 + 2\frac{P}{P_s} + 3\left(\frac{P}{P_o}\right)^2 + ... = \frac{1}{\left(1 - \frac{P}{P_o}\right)^2} \qquad (i)$$

Thay (i) vào (d), ta có:

$$V = V_m . \frac{K_1.P.\theta_o}{\left(1 - \frac{P}{P_o}\right)^2} \qquad (k)$$

Từ (g) và (h):

$$\theta_o = \frac{1}{1 + \frac{K_1.P}{1 - \frac{P}{P_o}}} = \frac{1 - \frac{P}{P_o}}{1 + K_1.P - \frac{P}{P_o}} \qquad (l)$$

Thay θ_o vào (k):

$$V = \frac{V_m.K_1.P}{\left(1 - \frac{P}{P_o}\right)\left(1 - K_1.P - \frac{P}{P_o}\right)} \qquad (m)$$

Thay P bằng $\frac{P}{P_o}$:

$$P = P_o.\frac{P}{P_o} = \frac{1}{K_L}.\frac{P}{P_o} \qquad (n)$$

Và ký hiệu $\frac{K_1}{K_L} = C$, chúng ta sẽ được:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C.\frac{P}{P_o}}{\left(1-\frac{P}{P_o}\right)\left[1-\frac{P}{P_o}+C.\frac{P}{P_o}\right]} \qquad (6\text{-}4)$$

Đó chính là phương trình BET chúng ta cần thiết lập. ❖

(iii) Xác định bề mặt riêng theo phương pháp BET

Hiện nay, phương pháp BET được ứng dụng rất phổ biến để xác định bề mặt riêng của các chất hấp phụ rắn.

Nguyên tắc của phương pháp là:

Sử dụng phương trình BET ở dạng (6-5):

$$\frac{P}{V.(P_o-P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C-1}{V_m.C}.\frac{P}{P_o}$$

Nhận thấy rằng giá trị $\frac{P}{V.(P_o-P)}$ là hàm bậc nhất của biến số $\frac{P}{P_o}$.

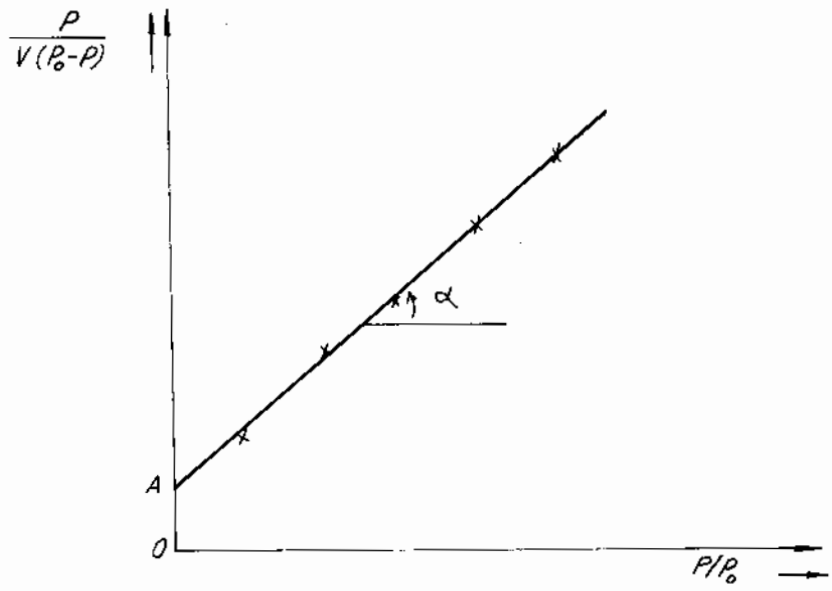
Tại T = const, người ta đo thực nghiệm giá trị thể tích chất bị hấp phụ V ứng với áp suất cân bằng tương đối $\frac{P}{P_o}$. Sau đó thiết lập đồ thị như trên hình 6-4. Đoạn thẳng nhận được trong khoảng giá trị $\frac{P}{P_o}$ từ 0,05 đến 0,3 sẽ cho ta các kết quả:

$$tg\alpha = \frac{C-1}{V_m.C} \qquad (a)$$

$$OA = \frac{1}{V_m.C} \qquad (b)$$

Từ (a) và (b) chúng ta sẽ xác định được V_m, C

Biết V_m là thể tích khí bị hấp phụ tạo đơn lớp (phân tử) bề mặt, có thể tính được số phân tử. Bề mặt riêng của chất hấp phụ bằng tích số số phân tử bị hấp phụ (tính cho 1 gam chất hấp phụ) và tiết diện ngang của phân tử đó.



Hình 6-4: Đồ thị dùng để xác định bề mặt riêng theo phản ứng BET.

Trường hợp hay gặp nhất trong kỹ thuật đo bề mặt hiện nay là hấp phụ N_2 ở 77 K (nhiệt độ của nitơ lỏng). Nếu V_m được biểu diễn bằng đơn vị $cm^3.g^{-1}$ và bề mặt S_{BET} là $m^2.g^{-1}$ và thừa nhận tiết diện ngang của một phân tử N_2 là $\sigma = 0,162$ nm^2, thì:

$$S_{BET} = 4,35\ V_m \qquad (6\text{-}6)$$

Tiết diện ngang của một số phân tử khí ở trạng thái hấp phụ, nm^2 (Bảng 6-2).

Bảng 6-2: Tiết diện ngang σ của một số khí ở trạng thái hấp phụ, nm^2

Chất bị hấp phụ	Nhiệt độ hấp phụ, K	σ, nm^2
N_2	77	0,162
O_2	90	0,141
Ar	77	0,138
	90	0,144
Kr	77	0,202
	90	0,185
	195	0,217
Xe	273	0,220
CO	90	0,168
CO_2	195	0,207
	298	0,253
nC_4H_{10}	273	0,444
C_6H_6	293	0,430

❖ Hằng số C được gọi là hằng số BET, được xác định theo công thức:

$$C = \exp(\Delta H_a - \frac{Q_L}{R.T}), \qquad (6\text{-}7)$$

trong đó: ΔH_a: entanpy hấp phụ;

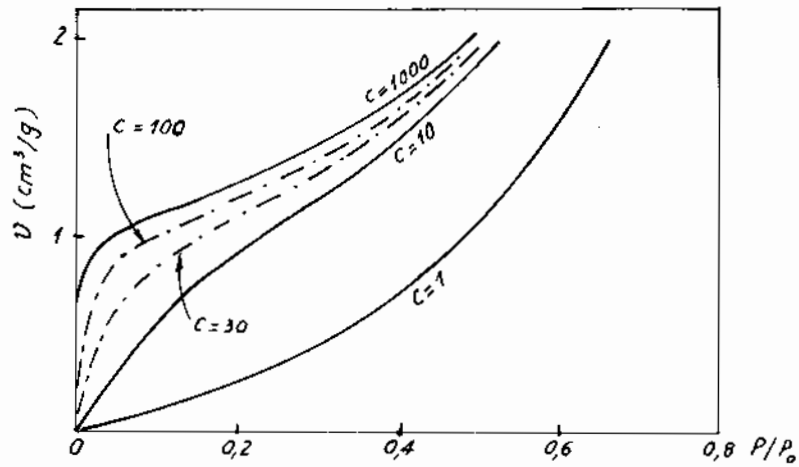
Q_L: nhiệt ngưng tụ.

Đối với N_2 ở 77 K, Q_L = 5,6 kJ/mol, giá trị C được cho ở bảng 6-3.

Bảng 6-3: Giá trị của hằng số BET phụ thuộc vào entanpy hấp phụ đơn lớp N_2 ở 77 K

ΔH_a, kJ/mol	C
6	1,2
8	2,9
10	6,9
12	16,7
14	40
16	97
18	235

Giá trị C ảnh hưởng đến dáng của đường đẳng nhiệt hấp phụ được thể hiện ở hình 6-5.



Hình 6-5: Ảnh hưởng của giá trị C đến dáng của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

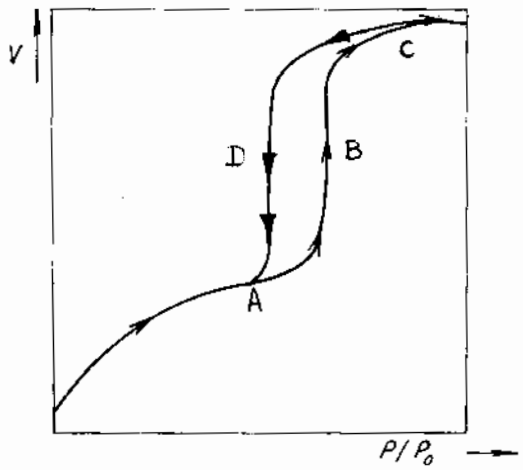
Phương pháp BET, nói chung, có thể áp dụng để xác định bề mặt riêng của tất cả mọi chất rắn, miền là áp suất tương đối P/P_o nằm trong khoảng 0,05 đến 0,3 và hằng số C > 1. ❖

6.1.3. Sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu mao quản trung bình

Theo quy định của IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) vật liệu, bên trong nó có các hệ mao quản, có thể được chia thành:

- Vật liệu mao quản lớn. Đó là vật liệu có kích thước mao quản lớn hơn 50 nm. d > 50 nm (d: đường kính trung bình của mao quản)
- Vật liệu mao quản trung bình: 2 < d < 50 nm
- Vật liệu mao quản nhỏ: d < 2 nm

Sự hấp phụ trên vật liệu mao quản nhỏ và mao quản lớn không dẫn đến sự ngưng tụ chất lỏng trong mao quản. Trong khi đó, đối với vật liệu mao quản trung bình, chất bị hấp phụ thường ngưng tụ khi áp suất hơi còn thấp hơn áp suất hơi bão hoà. Đặc biệt, khi khử hấp phụ sự bay hơi chất lỏng từ mao quản thường xảy ra ở áp suất thấp hơn áp suất cân bằng khi hấp phụ. Do đó gây ra "hiện tượng trễ" khi khử hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ thường tạo ra một vòng trễ A, B, C, D, A như trên hình 6-6.



Hình 6-6: Đường hấp phụ (→) và khử hấp phụ (←) của vật liệu mao quản trung bình.

(i) Ngưng tụ mao quản và định luật Kelvin

Phương trình *Kelvin* xác định mối quan hệ giữa áp suất tương đối P/P_o và r_k - bán kính của giọt lỏng hình thành ở bên trong mao quản:

$$\ln \frac{P}{P_o} = -f.g \frac{V_l.\cos\theta}{r_k.R.T} \qquad (6\text{-}8)$$

trong đó: g: sức căng bề mặt của chất lỏng ngưng tụ;

V_l: thể tích mol của chất lỏng ngưng tụ;

θ: góc thấm ướt;

r_k: bán kính *Kelvin* được định nghĩa như sau:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

ở đây: r_1 và r_2 là các bán kính của màng lỏng;

f: thừa số phụ thuộc vào hình dáng của màng, như vậy, f cũng phụ thuộc gián tiếp vào hình dáng của mao quản;

f = 1: đối với màng hình trụ hoặc bán trụ;

f = 2: đối với màng bán cầu ;

f = 3: đối với màng hình cầu.

Như trên hình 6-7 khi hấp phụ trong mao quản hình trụ hở hai đầu, thành của mao quản được che phủ bởi một màng chất bị hấp phụ cho đến khi xảy ra sự ngưng tụ lấp đầy mao quản. Trong quá trình hấp phụ màng lỏng có kiểu hình trụ. Ngược lại, sau khi xảy ra ngưng tụ lấp đầy mao quản màng lỏng có dáng bán cầu.

Từ phương trình *Kelvin* có thể thấy rằng P/P_o của quá trình thoát hơi từ mao quản ngưng tụ luôn luôn nhỏ hơn P/P_o của quá trình hấp phụ.

Thực vậy, khi hấp phụ trong mao quản hình trụ hở, màng lỏng có bán kính *Kelvin*:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Vì $r_2 \rightarrow \infty$ do đó $r_k = r_1$

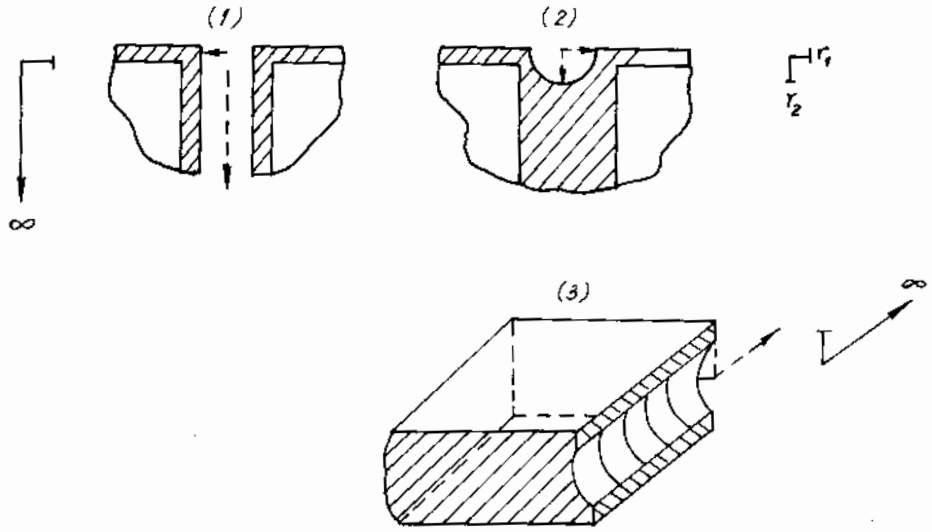
Ta có:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)_{hp} = -\frac{f.g.V_L.\cos\theta}{r_k.R.T} = -\frac{f.g.V_L.\cos\theta}{r_1.R.T}$$

Với màng trụ f = 1:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)_{hp} = -\frac{g.V_L.\cos\theta}{r_1.R.T} \qquad (a)$$

hp: hấp phụ



Hình 6-7: Hình dáng của màng lỏng:

(1) hình trụ: hấp phụ trong mao quản hình trụ hở;

(2) bán cầu: khử hấp phụ trong mao quản hình trụ;

(3) bán trụ: khử hấp phụ trong mao quản hình khe.

Khi thoát hơi từ mao quản:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Màng lỏng hình bán cầu nên $r_1 = r_2$:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{2}{r_1}$$

$$r_k = \frac{r_1}{2}$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)_{khp} = \frac{-f.g.V_L.\cos\theta}{r_k.R.T} = \frac{-2f.g.V_L.\cos\theta}{r_1.R.T}$$

Với màng bán cầu f = 2:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)_{hp} = -\frac{-4g.V_L.\cos\theta}{r_1.R.T} \qquad (b)$$

Vì các đại lượng V_L, cosθ, r đều dương, so sánh (a) và (b) ta thấy:

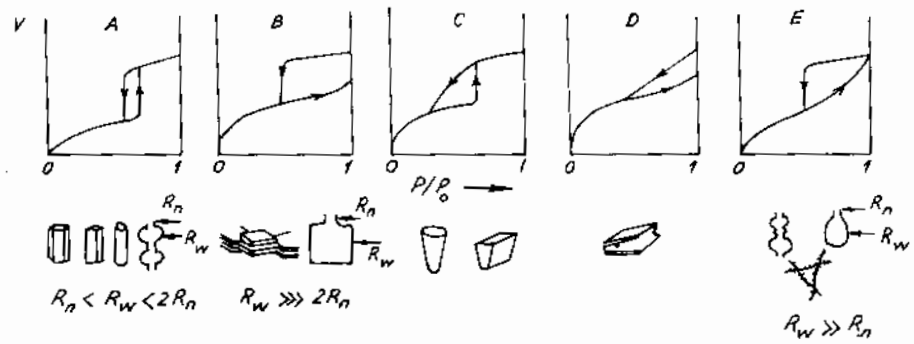
$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)_{khp} < \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)_{hp}$$

Do đó: $$\left(\frac{P}{P_o}\right)_{khp} < \left(\frac{P}{P_o}\right)_{hp} \qquad (6\text{-}9)$$

Chính sự sai khác đó gây nên "vòng trễ" ABCDA trên hình 6-6.

Các vật liệu mao quản trung bình có các loại "vòng trễ" khác nhau tuỳ thuộc vào hình dáng của mao quản.

De Boer đã phân loại các dạng "vòng trễ" khác nhau cho các vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình khác nhau (hình 6-8).



Hình 6-8: Mô hình các dạng mao quản tương ứng với các "vòng trễ" theo De Boer.

6.1.4. Giới thiệu về zeolit và các vật liệu tương tự zeolit

(i) Zeolit

Ngày nay, hầu như mọi người đều biết rằng, zeolit là một vật liệu có cấu trúc mao quản được sử dụng rất nhiều trong những lĩnh vực công nghiệp, đặc biệt trong công nghiệp lọc - hoá dầu.

Zeolit là aluminosilicat tinh thể, trong thiên nhiên có khoảng 40 loại zeolit được phát hiện. Song, các ứng dụng quan trọng trong hấp phụ, tách lọc, xúc tác ... chủ yếu nhờ vào các zeolit tổng hợp nhân tạo. Cho đến nay, người ta đã tổng hợp được khoảng 200 loại zeolit. Tuy nhiên, cũng chỉ có một số ít trong đó có ứng dụng công nghiệp.

Đơn vị cấu trúc cơ bản của mọi zeolit là tứ diện TO_4 bao gồm 1 cation T được bao quanh bởi 4 ion O^{2-} (O^{2-} được dùng cho hai tứ diện cạnh nhau). Nếu T là Si^{4+} thì tứ diện SiO_4 trung hoà điện tích, còn T là các ion Al^{3+} thì tứ diện AlO_4^- mang một điện tích âm. Điện tích âm đó thường được bù trừ bởi các cation kim loại hoá trị 1+, 2+, v.v...

Công thức tổng quát của zeolit như sau:

$$Me_{2/n}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O,$$

trong đó: n: hoá trị của cation Me^{n+};

x: tỷ số mol SiO_2/Al_2O_3;

y: số phân tử H_2O.

Theo quy tắc *Lowenstein*, trong cấu trúc của zeolit không tồn tại liên kết Al - O - Al, mà chỉ tồn tại các liên kết Al - O - Si và Si - O - Si. Do đó tỷ số x tối thiểu là 2, tối đa là vô hạn (∞) nghĩa là trong cấu trúc zeolit không còn Al nữa (bấy giờ zeolit có tên là silicalit với cấu trúc MFI).

Khi x thay đổi thì, trong một giới hạn nào đó, cấu trúc của zeolit cũng thay đổi.

Ví dụ: khi x = 2 chúng ta có zeolit có cấu trúc loại A*; x = 5: zeolit kiểu Y, họ faujasit (FAU); x = 6 - 10: zeolit mordenit (MOR), x = 20 - 1000: zeolit ZSM-5 (MFI) ...

Cấu trúc tinh thể của các zeolit được nghiên cứu khá đầy đủ. Sau đây là cấu trúc của zeolit A và Y (được nêu ra làm ví dụ), hình 6-9.

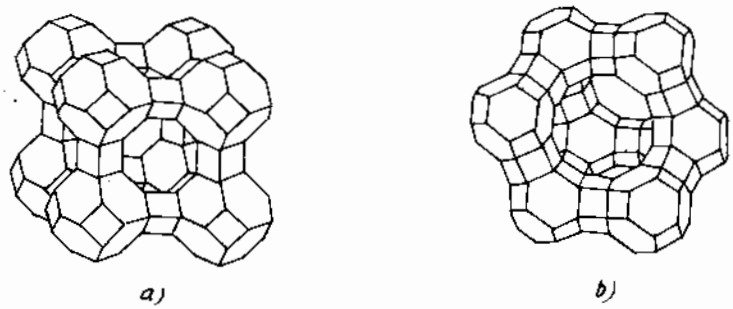
Đặc điểm của zeolit là:

Có cấu trúc mao quản đồng nhất, kích thước các cửa sổ mao quản rất xác định do đó có thể phân riêng các khí có kích thước phân tử khác nhau. Do đó zeolit còn có tên gọi là "rây phân tử". Kích thước mao quản của zeolit nằm trong khoảng 0,4 – 1,0 nm (4-10 Å).

Do bề mặt zeolit có các điện tích âm được bù trừ bởi các cation. Do đó zeolit là chất vô cơ có khả năng trao đổi ion.

---

* Các tên gọi của zeolit và các mã hiệu quốc tế (Structure type codes) được IUPAC quy định như trong cuốn ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES, Butteworth - Heinemann



Hình 6-9. Hình thể học (topologie) của zeolit A (a) của zeolit Y (b).

Người ta có thể điều chế các xúc tác axit rắn từ zeolit dưới dạng H-zeolit và H-Me-zeolit (H: proton, Me: La^{3+}, Ce^{3+}, ...)

Các xúc tác zeolit này đóng một vai trò quan trọng trong công nghệ lọc - hoá dầu: cracking xúc tác, alkyl hoá, isome hoá, v.v..., với tư cách là xúc tác axit rắn.

(ii). Các vật liệu tương tự zeolit

Hiện nay có nhiều vật liệu tương tự zeolit (cấu trúc tinh thể, tính chất rây phân tử, tính chất xúc tác) đang được quan tâm nghiên cứu, trong đó, alumino phosphat (AlPO)* là vật liệu đang được chú ý nhiều nhất.

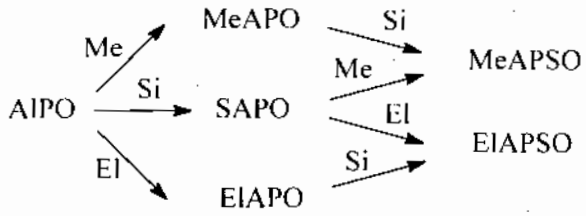
AlPO là aluminophosphat tinh thể và có cấu trúc mao quản. Đơn vị cấu trúc cơ bản của AlPO là các tứ diện PO_4^+ và AlO_4^- (nguyên tử oxy được dùng chung cho hai tứ diện kế tiếp). Vì các tứ diện PO_4^+ và AlO_4^- sắp xếp xen kẽ nhau nên mạng tinh thể của AlPO trung hoà về điện tích.

Như vậy, AlPO không có tính chất trao đổi ion và do đó, không thể chuyển AlPO thành vật liệu axit rắn. Người ta phải thay thế các tứ diện AlO_4 hoặc PO_4 bằng các tứ diện của các nguyên tố khác (Si, Co, Fe,...) để làm xuất hiện các điện tích dư trên bề mặt AlPO. Sự thay thế đó làm xuất hiện một họ vật liệu AlPO rất phong phú (Hình 6-10).

Họ vật liệu AlPO, SAPO, MeAPO, v.v... được chú ý vì họ này có tính bền nhiệt, có cấu trúc mao quản thoáng hơn, có độ axit bề mặt vừa phải, và xúc tác cho nhiều phản ứng hóa học hơn so với zeolit.

---

* Ký hiệu AlPO hoặc $AlPO_4$ đều hoàn toàn có nghĩa như nhau trong các công bố khoa học đang sử dụng hiện nay.



Me : Co(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II), Zn(II)

El : Li(I), B(III), Be(II), Ga(III), Ge(IV), Ti(IV), Ar(V)

Hình 6-10. Sơ đồ hình thành các vật liệu dẫn xuất của AlPO.

Ngoài ra, người ta đang tiếp tục tìm kiếm các họ vật liệu có hệ mao quản lớn hơn zeolit và AlPO để thực hiện các phản ứng xúc tác cho các phân tử có kích thước lớn hơn. Đó là vật liệu mao quản trung bình, ví dụ như MCM-41, MCM-48, SBA-15... kích thước của các vật liệu mao quản đó khoảng 30 – 40 nm, và lớn hơn.

6.2. SỰ HẤP PHỤ TRONG PHA LỎNG

Trong pha lỏng, người ta thường gặp các trường hợp:

- Hấp phụ các chất tan trên bề mặt phân cách pha lỏng - khí; lỏng - lỏng.

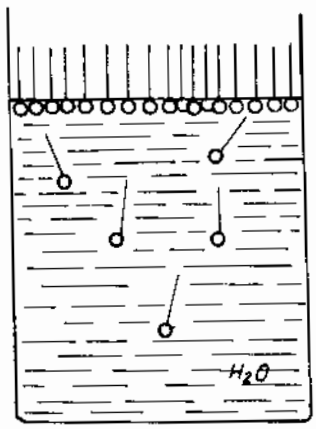
- Hấp phụ các chất tan trên bề mặt chất rắn nằm trong pha lỏng (ví dụ: than hoạt tính hấp phụ các chất hữu cơ hoà tan trong nước).

6.2.1. Sự hấp phụ trên bề mặt lỏng - khí. Phương trình Gibbs

Xét một hệ: nước hoà tan một chất hoạt động bề mặt (HĐBM). Phân tử chất HĐBM thường gồm 2 phần: (1) nhóm có cực: - nhóm - OH (rượu) - COOH (axit) - NH_2 (amin),... và (2) phần không cực: gốc hydrocacbon (HC),... thường được ký hiệu: O———— , trong đó O: nhóm có cực, ——— : gốc HC. Về nguyên tắc: nhóm có cực tương tác mạnh với dung môi có cực (H_2O là dung môi phân cực mạnh nên nhóm có cực còn được gọi là nhóm *ưa nước*), phần HC tương tác tốt với dung môi không cực nên được gọi là *ưa dầu*).

Khi hoà tan chất HĐBM vào nước thì chất HĐBM tập trung ở trên bề mặt của nước (hình 6-11). Vì tương tác giữa phân tử dung môi - dung môi mạnh hơn giữa phân tử dung môi - phân tử

HĐBM, nên các phân tử chất HĐBM bị đẩy lên phía trên bề mặt chất lỏng: phần có cực (ưa nước) ở dưới, phần không cực hướng lên trên không khí (môi trường không cực).



Hình 6-11. Sơ đồ hấp phụ chất HĐBM trên bề mặt lỏng - khí.

Như vậy bề mặt lỏng (nước) đã hấp phụ các chất HĐBM. Sự hấp phụ này tuân theo phương trình *Gibbs*.

Thực vậy, năng lượng tự do G của một hệ dị thể bao gồm năng lượng tự do bề mặt G_S và năng lượng tự do thể tích G_V: $G = G_S + G_V$

Theo phương trình *Gibbs - Duhem* (5-4):

$$G_V = n_1.\mu_1 + n_2.\mu_2, \qquad (a)$$

trong đó: n_1, μ_1 là số mol và thế hoá của dung môi;

n_2, μ_2 là số mol và thế hoá của chất tan.

G_S là năng lượng tự do bề mặt tỷ lệ với bề mặt S:

$$G_S = \sigma.S, \qquad (b)$$

trong đó, S diện tích bề mặt của chất lỏng;

σ: hệ số tỷ lệ, và có tên gọi là *sức căng bề mặt* (đặc trưng cho năng lượng tương tác giữa các phân tử bề mặt).

Do đó:

$$G = n_1.\mu_1 + n_2.\mu_2 + \sigma.S \qquad (c)$$

Khi xảy ra hấp phụ, năng lượng tự do của hệ biến thiên một giá trị dG.

$$dG = n_1.d\mu_1 + n_2.d\mu_2 + \mu_1.dn_1 + \mu_2.dn_2 + \sigma.dS + S.d\sigma \qquad (d)$$

Mặt khác theo phương trình *Gibbs - Duhem I* (5-3):

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \qquad (e)$$

So sánh (d) và (e) ta có:

$$n_1.d\mu_1 + n_2.d\mu_2 + \sigma.dS + S.d\sigma = 0 \qquad (g)$$

Và giả thiết rằng, dung dịch đủ loãng (lượng dung môi khá lớn so với chất tan) nếu xem μ_1 = const, do đó $d\mu_1 = 0$. Trong trường hợp hấp phụ này, chúng ta thấy sức căng bề mặt biến đổi, còn bề mặt vẫn luôn luôn không đổi S = const, dS = 0.

Vậy (g) trở thành:

$$n_2.d\mu_2 + S.d\sigma = 0 \qquad (h)$$

$$\frac{n_2}{S}.d\mu_2 = -d\sigma \qquad (i)$$

$$a.d\mu_2 = -d\sigma$$

Với $a = \frac{n_2}{S}$: số mol chất tan trên một đơn vị diện tích bề mặt bằng độ hấp phụ, vì $\mu_2 = \mu'' + R.T.\ln C$.

C: nồng độ chất tan (chất HĐBM)

$$d\mu_2 = R.T.\frac{dC}{C}$$

Do đó, từ (i) ta có:

$$\mathbf{a = -\frac{C}{R.T}.\frac{d\sigma}{dC}} \qquad (6\text{-}10)$$

(6-10) là phương trình *Gibbs* ứng dụng cho sự hấp phụ chất tan trên bề mặt chất lỏng.

Từ (6-10) có thể nhận thấy:

1) $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, a < 0 nghĩa là, khi nồng độ chất tan tăng, sức căng bề mặt tăng thì nồng độ chất tan ở lớp bề mặt nhỏ hơn trong pha dung dịch. Sự hấp phụ là âm, và chất tan như vậy là chất không HĐBM. Đối với nước, đó là các chất điện ly vô cơ: axit, kiềm.

2) $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, a < 0. Trường hợp này ngược với trường hợp trên. Chất tan được gọi là chất HĐBM.

Nếu chất tan là khí ta có biểu thức tương tự:

$$\mathbf{a = -\frac{P}{R.T}.\frac{d\sigma}{dP}} \qquad (6\text{-}11)$$

Chất khí bị hấp phụ và không hoà tan trong lỏng

6.2.2. Sự hấp phụ chất tan trong dung dịch trên bề mặt rắn

Sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt pha rắn trong dung dịch phức tạp hơn nhiều so với trong pha khí.

Bởi vì, các phân tử dung môi có thể hấp phụ cạnh tranh với các phân tử chất tan; chất tan gồm các phân tử trung hoà điện tích hoặc các tiểu phân mang điện (chất điện ly), v.v...

Sau đây, chúng ta chỉ xét một số trường hợp thường gặp về hấp phụ trong dung dịch.

(i). Hấp phụ chất hữu cơ trên than hoạt tính

Người ta cho rằng, các phân tử bị giữ lại trên bề mặt than hoạt tính là do hai nguyên nhân: (1) hấp phụ vật lý (chủ yếu nhất) được thực hiện bởi các tương tác yếu và thuận nghịch giữa các phân tử chất tan (chất hữu cơ) và tâm hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính, (2) hấp phụ hoá học. Sự hấp phụ kiểu này tạo ra các liên kết hoá học bền.

Trong rất nhiều phương trình đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng để mô tả sự hấp phụ của các chất hữu cơ trên than hoạt tính thì phương trình *Freundlich* được ứng dụng rộng rãi hơn cả:

$$q_e = \frac{x}{m} = K.C_e^{\frac{1}{n}}, \qquad (6\text{-}12)$$

trong đó:

q_e: độ hấp phụ bằng lượng chất tan bị hấp phụ bởi một đơn vị khối lượng than hoạt tính ở trạng thái cân bằng;

x: lượng chất tan bị hấp phụ;

m: khối lượng chất hấp phụ (than hoạt tính);

C_e: nồng độ của chất tan trong pha lỏng ở trạng thái cân bằng;

K và n: các hằng số *Freundlich*.

(6-12) có thể được biểu diễn ở dạng tuyến tính:

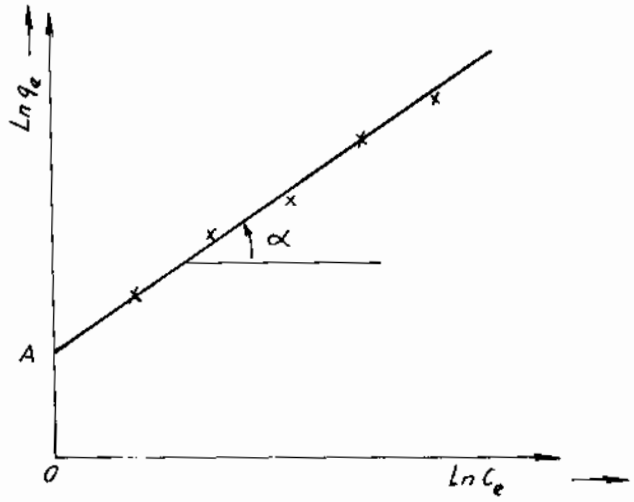
$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} . \ln C_e \qquad (6\text{-}13)$$

Bằng thực nghiệm, chúng ta có thể xác định được các giá trị q_e và C_e tương ứng. Lập đồ thị như ở hình 6-12. Từ đó chúng ta có thể xác định được:

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{n}$$

$$OA = \ln K$$

Biết các giá trị thực nghiệm tgα và OA chúng ta sẽ tính được K và n.



Hình 6-12. Đồ thị *Freundlich*.

(ii). Sự hấp phụ chọn lọc chất điện ly

Trong dung dịch điện ly, bề mặt chất hấp phụ rắn sẽ ưu tiên hấp phụ các ion theo thứ tự sau:

- Ion của dung dịch có trong thành phần cấu tạo nên bề mặt chất hấp phụ, hoặc những ion đồng hình với ion có trong bề mặt vật rắn.

Ví dụ: chất hấp phụ là $(AgI)_n$, dung dịch gồm có: I^-, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ thì trước hết các ion I^- được hấp phụ trên bề mặt $(AgI)_n$.

- Sau khi hấp phụ ion ưu tiên (I^-), bề mặt rắn tích điện (âm). Nó sẽ hấp phụ ion trái dấu (ion đối). Nếu trong dung dịch có nhiều ion đối thì bề mặt sẽ hấp phụ ion có điện tích lớn hoặc hấp phụ ion nào có bán kính (kể cả vỏ solvat) nhỏ nhất.*

Trong ví dụ trên $(AgI)_n$ sẽ hấp phụ mI^-, sau đó hấp phụ các ion Ca^{2+}, vì ion Ca^{2+} có điện tích lớn hơn và có *bán kính ion solvat hoá* nhỏ hơn Mg^{2+}.

Trong dung dịch nước thứ tự hấp phụ ưu tiên là:

- Cation hoá trị 1: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
- Cation hoá trị 2: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$
- Anion hoá trị 1: $F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^-$

(iii). Hiện tượng thấm ướt

Hiện tượng pha rắn thấm ướt pha lỏng tương tự như hiện tượng hấp phụ, nghĩa là, liên quan đến sự biến đổi sức căng bề mặt giữa các pha tiếp xúc. Cũng như quá trình hấp phụ, sự thấm ướt toả nhiệt.

Trong nhiều trường hợp, người ta dùng giá trị nhiệt thấm ướt để đánh giá khả năng thấm ướt của một pha rắn đối với các pha lỏng khác nhau.

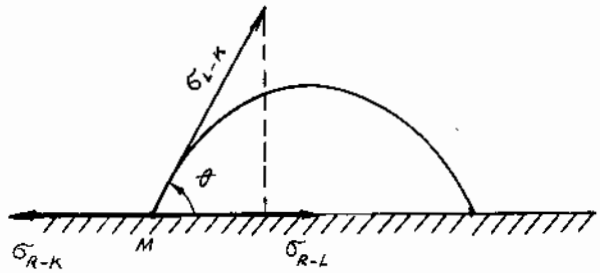
Ví dụ: nhiệt thấm ướt của thuỷ tinh đối với nước lớn hơn đối với benzen, thể hiện khả năng thấm ướt của thuỷ tinh tốt hơn đối với nước so với benzen.

Độ thấm ướt được xác định bằng góc thấm ướt θ hoặc giá trị $\cos\theta$.

Xét sự thấm ướt một giọt lỏng trên bề mặt rắn (hình 6-13). Khi đạt trạng thái cân bằng, góc θ được hình thành bởi tiếp tuyến với màng cong của giọt lỏng, tại điểm biên giới M (tại M có cân bằng ba pha: R - K, R - L, L - K).

---

* Các ion chất điện ly tồn tại trong dung dịch luôn luôn bị bao bọc một lớp các phân tử dung môi tạo ra một cái "vỏ" bọc. Nếu dung môi là nước, vỏ đó gọi là vỏ hydrat. Nói chung, vỏ đó gọi là vỏ solvat.



Hình 6-13. Mô hình biểu thị góc thấm ướt θ.

Lúc cân bằng:

$$\sigma_{R-K} = \sigma_{R-L} + \sigma_{L-K}.\cos\theta,$$

trong đó:

σ_{R-L}: sức căng bề mặt giữa pha rắn và pha lỏng;

σ_{R-K}: sức căng bề mặt giữa pha rắn và pha khí;

σ_{L-K}: sức căng bề mặt giữa pha khí và pha lỏng;

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{R-K} - \sigma_{R-L}}{\sigma_{L-K}}. \qquad (6\text{-}14)$$

Vì $0 \leq \theta \leq 180^{\circ}$ nên $-1 \leq \cos\theta \leq +1$.

Khi $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$ chất lỏng thấm ướt hoàn toàn.

Khi $\theta = 180^{\circ}$ $\cos\theta = -1$ chất lỏng hoàn toàn không thấm ướt.

$\cos\theta$ càng lớn thì chất lỏng thấm ướt càng tốt.

Từ (6-14) có thể nhận thấy rằng, muốn $\cos\theta$ lớn thì σ_{R-K} phải lớn và σ_{R-L} phải nhỏ.

Những bề mặt thấm ướt có $\cos\theta > 0$ được gọi là bề mặt ưa lỏng, trái lại có $\cos\theta < 0$ - bề mặt kỵ lỏng.

Hiện tượng thấm ướt có rất nhiều ứng dụng trong thực tế: trong tuyển nổi, trong việc làm bền các hệ keo và nhũ tương, trong kỹ nghệ nhuộm, thực phẩm, v.v...

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa hấp phụ. Phân biệt khái niệm hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học.

2. Chứng minh rằng, khi trong miền áp suất cân bằng hấp phụ nhỏ, phương trình đẳng nhiệt *Langmuir* có dạng của phương trình đẳng nhiệt *Henry*.

3. Thiết lập phương trình đẳng nhiệt hấp phụ *Langmuir*.

4. Viết biểu thức diễn tả phương trình đẳng nhiệt hấp phụ BET. Chứng minh rằng, phương trình *Langmuir* có thể suy ra phương trình BET.

5. Trình bày phương pháp xác định bề mặt theo đẳng nhiệt hấp phụ BET.

6. Vì sao có hiện tượng trễ khi hấp phụ và khử hấp phụ trên vật liệu mao quản trung bình.

7. Trình bày các khái niệm cơ bản về zeolit và các vật liệu tương tự zeolit.

8. Viết phương trình đẳng nhiệt hấp phụ *Gibbs* và khả năng ứng dụng của nó.

9. Trình bày quy tắc hấp phụ chọn lọc các ion trong dung dịch nước.

Bài tập

1. Nghiên cứu hấp phụ N_2 trên silicagel người ta đã nhận được kết quả:

P/P_s	0,055	0,061	0,077	0,094
$V(cm^3/g).10^{-3}$	0,1313	0,1343	0,1399	0,1489

P/P_s	0,120	0,158	0,177	0,209
$V(cm^3/g).10^{-3}$	0,1535	0,1640	0,1693	0,1769

Xác định bề mặt riêng của silicagel và hằng số C, biết rằng tiết diện ngang của phân tử N_2 bằng 0,162 nm^2.

Đáp số: 614 m^2/g, C = 166

2. Xác định bề mặt riêng của than hoạt tính, người ta hấp phụ rượu metylic ở 293K lên than. Kết quả thực nghiệm nhận được V_m = 176,6 cm^3/g. Biết rằng mỗi phân tử metylic có tiết hiện ngang bằng 20.10^{-16} cm^2.

Hãy xác định bề mặt riêng của than hoạt tính đó.

Đáp số: 949,7 m^2/g.

3. Tính độ hấp phụ của axit butylic trên bề mặt phân chia nước - không khí ở 293K, nồng độ dung dịch cân bằng C = 0,1 mol/l. Sức căng bề mặt σ phụ thuộc nồng độ theo phương trình:

$\sigma[Nm^{-1}] = 75,5.10^{-3} - 16,7.10^{-3} \ln(1 + 21,5\ C)$

Đáp số: $5,03.10^{-6}$ mol/m^2

PHẦN II

ĐỘNG HOÁ HỌC VÀ XÚC TÁC

Động hoá học là môn học nghiên cứu về tốc độ và cơ chế của các phản ứng hoá học.

Tốc độ của một phản ứng không chỉ phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia phản ứng mà còn phụ thuộc vào những yếu tố khác (nhiệt độ, nồng độ, chất xúc tác,...). Tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ của một phản ứng hoá học là đối tượng nghiên cứu của động hoá học.

Xin lưu ý rằng, nhiệt động học chỉ cho phép chúng ta xét đoán chiều hướng tự diễn biến của một quá trình (có thể xảy ra hay không xảy ra trong một điều kiện nào đó), nhưng nhiệt động học chỉ khảo sát hệ ở trạng thái cân bằng, nên không hề cho biết một *tín hiệu* nào về tốc độ, nghĩa là, sự biến đổi các tham số của hệ theo thời gian.

Ví dụ, phản ứng: $H_2\,(k) + \frac{1}{2}O_2\,(k) = H_2O\,(l)$

$\Delta G^\circ_{298}(p/ư) = -254{,}8$ kJ/mol

ΔG°_{298} phản ứng rất âm, nghĩa là phản ứng có thể xảy ra một cách hoàn toàn ở điều kiện 298°C và 1 atm ($K \approx 10^{41}$). Song phản ứng đó hầu như không xảy ra trong điều kiện đã cho. Sở dĩ như thế là vì tốc độ của phản ứng cực kỳ nhỏ (diễn ra cực kỳ chậm), nên ở điều kiện bình thường, người ta cứ tưởng nó không xảy ra.

Do đó, việc nghiên cứu động hoá học là hết sức cần thiết, nhất là, khi xem xét về mặt năng suất và cấu trúc công nghệ của một quá trình.

CHƯƠNG 7

ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC ĐỒNG THỂ

Phản ứng hoá học bao gồm các chất tham gia ở cùng một pha (trạng thái vật lý) được gọi là *phản ứng đồng thể*. Ví dụ, phản ứng xà phòng hoá este etyl axetic với xút xảy ra trong dung dịch theo phương trình:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

hoặc phản ứng oxy hoá CO và oxy trong không khí:

$$CO\,(k) + 1/2\,O_2\,(k) = CO_2\,(k)$$

là những phản ứng đồng thể.

Nếu các chất tham gia phản ứng có trạng thái pha khác nhau thì phản ứng được gọi là *phản ứng dị thể*. Ví dụ, sự cháy của cacbon:

$$C\,(r) + O_2\,(k) = CO_2\,(k)$$

hoặc sự phân ly của cacbonat canxi:

$$CaCO_3\,(r) = CaO\,(r) + CO_2\,(k)$$

7.1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

7.1.1. Tốc độ phản ứng

Định nghĩa: Khi phản ứng diễn ra trong điều kiện thể tích và nhiệt độ không đổi, biến thiên nồng độ của một chất bất kỳ nào tham gia phản ứng, trong một đơn vị thời gian được gọi là *tốc độ phản ứng*.

Giả thiết phản ứng xảy ra theo phương trình:

$$aA + bB + \ldots \rightarrow gG + dD + \ldots \qquad (7\text{-}1)$$

trong đó: a, b: hệ số tỷ lượng của các chất đầu tham gia phản ứng;

g, d: hệ số tỷ lượng của các chất cuối (sản phẩm được tạo ra trong phản ứng).

Phản ứng chuyển từ trái sang phải, nghĩa là, diễn ra theo chiều tăng nồng độ của các sản phẩm, thì được gọi là *phản ứng thuận;* phản ứng xảy ra ngược lại là *phản ứng nghịch.* Ở trạng thái cân bằng, vận tốc phản ứng thuận bằng vận tốc phản ứng nghịch.

Giả sử rằng, ở thời điểm t_1, nồng độ của các chất là C_{A_1}, C_{B_1}, ... và C_{G_1}, C_{D_1},... ở thời điểm t_2 ($t_2 > t_1$), nồng độ của các chất là: C_{A_2}, C_{B_2}, ... và C_{G_2}, C_{D_2},... thì tốc độ phản ứng trung bình của (7-1) là:

$$v_{A,tb} = -\frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{t_2 - t_1}, \qquad v_{B,tb} = -\frac{C_{B_2} - C_{B_1}}{t_2 - t_1}$$

$$v_{G,tb} = \frac{C_{G_2} - C_{G_1}}{t_2 - t_1}, \qquad v_{D,tb} = \frac{C_{D_2} - C_{D_1}}{t_2 - t_1}$$

Tốc độ thực của phản ứng là đạo hàm của nồng độ một chất bất kỳ tham gia phản ứng theo thời gian.

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt}, \qquad v_B = -\frac{dC_B}{dt}$$

$$v_G = \frac{dC_G}{dt}, \qquad v_D = \frac{dC_D}{dt} \qquad (7\text{-}2)$$

- "Dấu trừ" đặt trước biểu thức tốc độ (viết cho các chất đầu tham gia phản ứng) là để giá trị của tốc độ phản ứng là một đại lượng dương.
- Dĩ nhiên rằng, giữa các $\frac{dC_A}{dt}$, $\frac{dC_B}{dt}$, $\frac{dC_G}{dt}$, $\frac{dC_D}{dt}$, ... có các giá trị bằng số khác nhau, nhưng chúng luôn tỷ lệ với nhau theo hệ số tỷ lượng của phương trình phản ứng (7-1)

Do đó, khi xác định tốc độ phản ứng, về nguyên tắc, chúng ta có thể xác định bằng bất cứ giá trị $\frac{dC_i}{dt}$ nào của phản ứng. Song vì lý do thực nghiệm (thiết bị, độ nhạy,...) người ta tìm cách theo dõi sự biến thiên nồng độ của chất nào dễ dàng xác định nhất.

Chú ý:

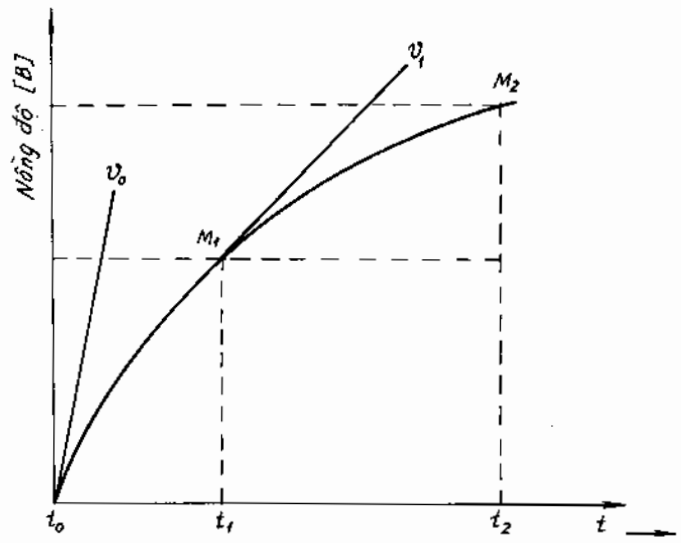
- Nếu phản ứng là thu nhiệt hoặc toả nhiệt, nhiệt độ của môi trường sẽ biến đổi và sẽ ảnh hưởng đáng kể đến giá trị tốc độ phản ứng, do đó, phản ứng phải được đặt trong một bình ổn định nhiệt (tecmosta).

- Nếu phản ứng xảy ra trong pha khí thì biểu thức định nghĩa tốc độ được viết dưới dạng:

$$v = -\frac{dP_{id}}{dt}, \qquad (P_{id}: \text{áp suất riêng phần của chất đầu})$$

hoặc $$v = \frac{dP_{ic}}{dt}, \qquad (P_{ic}: \text{áp suất riêng phần của chất cuối})$$

- Đôi khi, do để thuận tiện cho việc tính toán hay xác định thực nghiệm, người ta biểu diễn tốc độ phản ứng qua các đại lượng khác như: biến thiên của mật độ quang, góc quay cực, ... theo thời gian. Song, các $\frac{dX}{dt}$ đó (X: một tham số vật lý) đều tỷ lệ với $\frac{dC}{dt}$.



Hình 7-1. Minh hoạ cách xác định tốc độ phản ứng.

Để xác định tốc độ phản ứng, người ta đo thực nghiệm nồng độ của một chất phản ứng nào đó theo thời gian, sau đó xác định hệ số góc của tiếp tuyến của đường cong C = f(t) tại một thời điểm nào đó (t_i).

Ví dụ: phản ứng A → B.

$$v_0 = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{t_0}$$ = hệ số góc của tiếp tuyến v_0 tại t_0.

$$v_1 = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{t_1}$$ = hệ số góc của tiếp tuyến v_1 tại t_1.

$$v_{tb} = \frac{[B_2]-[B_1]}{t_2-t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{M_2-M_1}{t_2-t_1}$$

7.1.2. Định luật tác dụng khối lượng

Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ của các chất tham gia phản ứng được xác định bằng định luật *tác dụng khối lượng*, như sau: tại một nhiệt độ không đổi, *tốc độ phản ứng luôn tỷ lệ thuận với tích số các nồng độ của các chất phản ứng ở bất cứ một thời điểm nào.*

Xét phản ứng phân ly 2 HI thành I_2 và H_2 ở pha khí:

$$2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

Hoặc viết dưới dạng:

$$HI + HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

ứng với các nồng độ tức thời: C_{HI} C_{HI} C_{H_2} C_{I_2}

Căn cứ vào định luật tác dụng khối lượng:

- Tốc độ phản ứng thuận:

$$\vec{v} = \vec{k}.C_{HI}.C_{HI} = \vec{k}.C_{HI}^2$$

- Tốc độ phản ứng nghịch:

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}.C_{H_2}.C_{I_2}$$

Đối với phản ứng tổng quát:

$$\vec{v} = \vec{k}.C_A^a.C_B^b...$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}.C_G^g.C_D^d...$$

Khi $C_A = C_B = ... = 1$ thì:

$$\vec{v} = \vec{k}$$

$\vec{k}$: hằng số tốc độ phản ứng thuận, có giá trị bằng tốc độ phản ứng thuận khi nồng độ các chất đều bằng nhau và bằng đơn vị.

a, b,... là hệ số tỷ lượng của các chất tham gia phản ứng A, B,... tương ứng.

Tuy nhiên trong thực tế, ít khi a, b,... là hệ số tỉ lượng trong phương trình (7-1) mà là:

$$\vec{v} = \vec{k}.C_A^m.C_B^n... \qquad (7\text{-}3)$$

$m \neq a, n \neq b, ...$

Chỉ trong trường hợp đặc biệt, phản ứng (7-1) là một phản ứng đơn giản, xảy ra một giai đoạn (*phản ứng nguyên tố*)* thì m = a, n = b, ...

(7-3) là biểu thức toán của định luật tác dụng khối lượng hay còn gọi là phương trình động học của phản ứng.

Chú ý:

- Khi áp dụng (7-3) cho các hệ thực thì nồng độ phải được thay bằng hoạt độ, áp suất được thay bằng fugat.

Đối với phản ứng dị thể: khí + rắn (lỏng), vì nồng độ (áp suất hơi bão hoà) của rắn và lỏng là hằng số ở mỗi một nhiệt độ, nên trong biểu thức của tốc độ biểu diễn theo định luật tác dụng khối lượng chỉ có mặt áp suất (nồng độ) của chất khí.

Ví dụ: $2\,Fe\,(r) + O_2\,(k) = 2\,FeO\,(r)$

$$\vec{v} = \vec{k}.P_{O_2}$$
$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}$$

7.1.3. Phân tử số và bậc phản ứng

Trong một *phản ứng nguyên tố*, các tiểu phân (phân tử, nguyên tử, gốc ion,....) tham gia phản ứng tác dụng trực tiếp với nhau tạo ra một chuyển hoá hoá học.

Ví dụ, một nguyên tử natri tác dụng với một phân tử clo tạo ra một phân tử NaCl và một nguyên tử clo:

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$$

---

* Thuật ngữ này tương đương với các thuật ngữ nước ngoài (réaction élémentaire (tiếng Pháp), элементарная реакция (tiếng Nga), elementary réaction, elementary step (tiếng Anh)

là một phản ứng nguyên tố hoặc một *chuyển hoá hoá học cơ sở.*

Trong một phản ứng nguyên tố, *số tiểu phân* tương tác *trực tiếp, đồng thời* với nhau để gây ra một chuyển hoá hoá học được gọi là *phân tử số*. Với thí dụ trên, phân tử số của phản ứng là 2 (một nguyên tử natri và một phân tử clo). Phân tử số của phản ứng không thể bằng không hoặc bằng phân số, vì số tiểu phân tham gia phản ứng luôn luôn là thực và nguyên.

Các tính toán lý thuyết chứng tỏ rằng, xác suất va chạm đồng thời giữa 3 hạt (tiểu phân) ở áp suất không cao là rất nhỏ so với xác suất va chạm giữa 2 hạt, còn xác suất va chạm đồng thời của 4 hạt và của số hạt lớn hơn là bằng không. Do đó, phân tử số của một phản ứng nguyên tố chỉ là 1, 2 và 3. Không có các phân tử số bằng không, phân số hoặc lớn hơn 3.

Trong điều kiện thực tế, trong quãng thời gian 1 giây (1s) có rất nhiều phản ứng nguyên tố được thực hiện. Chẳng hạn, sau 1s có 10^{-8} kg NaCl được tạo ra theo phản ứng nguyên tố:

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$$

có nghĩa là, trong 1s có $\frac{10^{-8}}{58,5} \times 6,023.10^{26} \approx 10^{17}$ phản ứng nguyên tố có cùng *bản chất* như nhau gọi là một *giai đoạn phản ứng*.

Thông thường, một phản ứng phức tạp diễn ra qua nhiều giai đoạn phản ứng. Người ta phân chia các phản ứng ra:

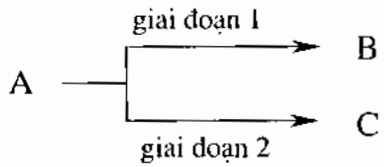
- Phản ứng một giai đoạn:

  $$A \rightarrow B$$

- Phản ứng 2 giai đoạn (nối tiếp):

  $$\underset{\text{giai đoạn 1}}{A \rightarrow B} \quad \underset{\text{giai đoạn 2}}{\rightarrow C}$$

- Phản ứng song song:



Mỗi một giai đoạn phản ứng được đặc trưng bởi một giá trị hằng số tốc độ. Nếu phản ứng gồm nhiều giai đoạn *nối tiếp* thì tốc độ phản ứng chung sẽ được quyết định bởi hằng số tốc độ của

giai đoạn *chậm nhất*. Nếu phản ứng bao gồm các giai đoạn *song song* thì tốc độ phản ứng chung được quyết định bởi hằng số tốc độ của giai đoạn *nhanh nhất*.

Phương trình động học của phản ứng giai đoạn (hoặc của phản ứng nguyên tố) tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

Ví dụ, một phản ứng phức tạp gồm hai giai đoạn nối tiếp, như sau:

$$A \xrightarrow{(1)} B + C \xrightarrow{(2)} D + E$$

thì tốc độ của giai đoạn phản ứng :

$$v_1 = k_1.C_A$$

$$v_2 = k_2.C_B.C_C$$

Nếu tốc độ của giai đoạn (1) chậm nhất thì tốc độ phản ứng chung v được quyết định bởi v_1:

$$v \approx v_1 = k_1.C_A \qquad (a)$$

Nếu giai đoạn (2) là chậm nhất thì:

$$v \approx v_2 = k_2.C_B.C_C \qquad (b)$$

Gọi *bậc phản ứng là hệ số mũ của nồng độ trong phương trình động học (biểu thức định luật tác dụng khối lượng) của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng chung*, thì với ví dụ trên, ta có bậc phản ứng bằng 1 (trường hợp a) và bằng 2 (ở trường hợp b).

Trong các phản ứng một giai đoạn, tiến hành trong pha khí, bậc của phản ứng trùng với phân tử số. Còn trong đại đa số trường hợp, bậc phản ứng không trùng với phân tử số, bậc có thể bằng không, phân số và số nguyên (thậm chí có bậc âm). Phần nhiều trong các phản ứng dị thể (khí - rắn), do các chất khí tham gia phản ứng bị hấp phụ trên các chất rắn (hoặc xúc tác rắn) nên trong phương trình tốc độ (phương trình động học) của phản ứng thường có các số mũ phân số, âm hoặc bằng không (sẽ xem xét kỹ trong phần chuyên đề động học xúc tác).

Tóm lại, nếu một phản ứng:

$$aA + bB \rightarrow \text{Sản phẩm}$$

có phương trình tốc độ được biểu diễn bằng:

$$\vec{v} = \vec{k}.C_A^m.C_B^n \qquad (7\text{-}3)$$

thì, phản ứng có *bậc m đối với A, bậc n đối với B và bậc chung* của phản ứng là $m + n$. Như vậy, bậc phản ứng là một đại lượng động học hình thức, nó cho phép tính toán được giá trị của v, do đó giúp chúng ta thiết kế lò phản ứng, năng suất thiết bị..., nó không cho phép hiểu rõ bản chất của quá trình.

Trong khi đó, phân tử số cho phép hiểu rõ bản chất của từng giai đoạn phản ứng, hiểu rõ được *sự tiến triển của phản ứng qua từng giai đoạn có bản chất chuyển hoá hoá học khác nhau*, hay nói một cách khác, hiểu rõ được *cơ chế phản ứng*.

7.2. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ ĐƠN GIẢN MỘT CHIỀU

Như đã nói ở trên, trong thực tế, các phản ứng thường là phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn. Do bản chất khác nhau của từng giai đoạn và do mối quan hệ giữa chúng, do điều kiện phản ứng ... mà việc xác định phương trình tốc độ cho một phản ứng là rất phức tạp.

Tuy nhiên, chúng ta cần biết rõ cách xác định động học của các phản ứng giai đoạn (tập hợp của các phản ứng nguyên tố cùng bản chất), để sau đó tiếp tục nghiên cứu các phản ứng phức tạp. Đối với các phản ứng giai đoạn thì các khái niệm phân tử số và bậc phản ứng là trùng nhau. Thông thường, người ta hay dùng khái niệm bậc phản ứng để gọi tên phản ứng.

Trong phần này, chúng ta khảo sát các phản ứng giai đoạn là các phản ứng đơn giản một chiều.

7.2.1. Phản ứng bậc 1

Đó là phản ứng chỉ có một tiểu phân (phân tử, nguyên tử...) ban đầu tham gia chuyển hoá trong một *phản ứng nguyên tố*. Tập hợp các phản ứng nguyên tố này tạo ra một phản ứng giai đoạn bậc 1.

Trong thực tế, người ta thấy các phản ứng phân huỷ, đồng phân hoá, phóng xạ... xảy ra theo quy luật này.

Ví dụ:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$$

hoặc: $CH_3\text{-}CO\text{-}NCl\text{-}C_6H_5 \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}Cl$

- ***Phương trình động học***

Phản ứng tổng quát: $A \rightarrow$ sản phẩm

Tại $t = 0$ C_0

t $C = C_o - x$ (7-4)

C_o là nồng độ ban đầu của A tại thời điểm ban đầu t = 0

x là nồng độ của A đã chuyển hoá, C là nồng độ tức thời của A tại thời điểm t.

Theo định nghĩa và theo định luật tác dụng khối lượng, ta có:

$$v = -\frac{dC}{dt} = \overline{k_1}.C \,, \qquad (7\text{-}5)$$

trong đó: C_A là nồng độ tức thời của chất A;

$\overline{k_1}$: hằng số tốc độ;

t: thời gian.

Từ (7-5), ta có thể biến đổi (phân ly biến số):

$$\frac{dC}{C} = -\overline{k_1}.dt \qquad (7\text{-}5')$$

Tích phân (7-5'):

$$\ln C = -\overline{k_1}.t + const$$

const: hằng số tích phân.

Tại t = 0 (thời điểm ban đầu của phản ứng) thì $C = C_o$.

Ta có: $\ln C_o = const$

Vậy: $\ln C = -\overline{k_1}.t + \ln C_o$

$$\overline{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C_o - x} \qquad (7\text{-}6)$$

(7-6) là phương trình động học dạng tích phân của phản ứng bậc 1.

- Từ (7-6) có thể nhận thấy rằng, thứ nguyên của $\overline{k_1}$ là:

$$[\overline{k_1}] = \frac{1}{t} = t^{-1}$$

- Nếu t biểu diễn bằng: giây, phút, giờ... thì:

$[\overline{k_1}] = s^{-1}$, phút^{-1}, h^{-1},...

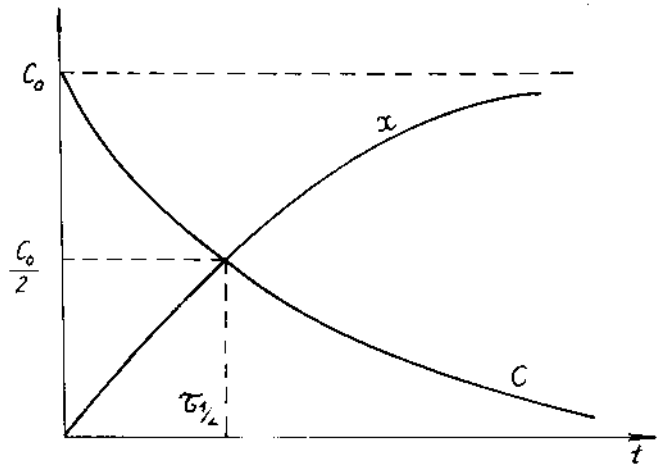
Đại lượng nghịch đảo $\frac{1}{\overline{k_1}}$ có ý nghĩa là thời gian sống trung bình của một phân tử (tiểu phân).

- Từ (7-6) có thể biểu diễn nồng độ tức thời của C theo t:

$$C = C_o.e^{-\overline{k_1}.t} \qquad (7\text{-}6')$$

Nếu $C_o - C = x$: nồng độ của A đã tham gia phản ứng thì:

$$x = C_o.(1 - e^{-\overline{k_1}.t}) \qquad (7\text{-}6'')$$



Hình 7-2. Biến thiên nồng độ của chất A theo thời gian.

Trong hình 7-2, biểu diễn sự biến thiên của nồng độ của chất A theo thời gian phản ứng (và của $x = C_o - C$).

Tại điểm gặp nhau của 2 đường cong $C = f(t)$ và của $C_o - C = \varphi(t)$, ta có $C = C_o/2$, thời gian phản ứng với nồng độ $C_o/2$ đó được gọi là thời gian bán phân huỷ $\tau_{1/2}(1)$.

Từ (7-6) ta có:

$$\overline{k_1} = \frac{1}{\tau_{1/2}(1)}.\ln\frac{C_o}{C_o/2} = \frac{1}{\tau_{1/2}(1)}.\ln 2$$

$$\tau_{1/2}(1) = \frac{\ln 2}{\overline{k_1}} = \frac{0{,}693}{\overline{k_1}} \qquad (7\text{-}7)$$

Như vậy, thời gian bán phân huỷ (chu kỳ bán huỷ) của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

Ví dụ: Một đồng vị phóng xạ sau 1 giờ phân huỷ mất 75%. Tính hằng số vận tốc phân huỷ, chu kỳ bán huỷ, thời gian cần thiết để phân huỷ 87,5% và số phần trăm bị phân huỷ sau 15 phút.

Giải: Áp dụng công thức (7-6) ta có:

$$k_1 = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C_o - x}$$

$$\overrightarrow{k_1} = \frac{1}{60}.\ln\frac{100}{100-75} = \frac{1}{60}.\ln\frac{100}{25}$$

$$\overrightarrow{k_1} = 0{,}0231 \text{ phút}^{-1}$$

Áp dụng công thức (7-7):

$$\tau_{1/2}(1) = \frac{0{,}693}{\overrightarrow{k_1}} = \frac{0{,}693}{0{,}0231} = 30 \text{ phút}$$

Thời gian cần thiết để phân huỷ 87,5%, thay vào (7-6):

$$t = \frac{1}{0{,}0231}.\ln\frac{100}{100-87{,}5} = 90 \text{ phút}$$

Sau 15 phút, số phần trăm phân huỷ là:

$$15 = \frac{1}{0{,}0231}.\ln\frac{100}{100-x}$$

$$x = 29{,}27\%$$

7.2.2. Phản ứng bậc 2

Những phản ứng bậc 2 một chiều thường gặp là:

$$H_2 + I_2 = 2\,HI$$

$$2\,NO_2 = 2\,NO + O_2$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Tổng quát, ta có phương trình phản ứng:

	A + B →	sản phẩm
t = 0:	a	b
t:	a-x	b-x

Ở đây, a và b là nồng độ ban đầu của chất A và chất B, tương ứng, tại thời điểm bắt đầu phản ứng t = 0.

a - x và b - x là nồng độ tức thời của A và B, tại thời điểm t.

x là nồng độ của A và B đã tham gia phản ứng.

- ***Phương trình động học***

Theo định nghĩa về tốc độ phản ứng và định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$v = \frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k_2}.(a-x).(b-x) \qquad (7\text{-}8)$$

$\overrightarrow{k_2}$ là hằng số tốc độ của phản ứng bậc 2. Phân ly biến số và tích phân (7-8) ta được:

$$\int \frac{dx}{(a-x).(b-x)} = \int \overrightarrow{k_2}.dt$$

Sau khi tích phân* và xác định hằng số tích phân ta có phương trình:

$$\overrightarrow{k_2} = \frac{1}{t.(a-b)}.\ln\frac{a-x}{b-x}.\frac{b}{a} \qquad (7\text{-}9)$$

Nếu nồng độ A và B bằng nhau, ta có:

$$\frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k_2}.(a-x)^2$$

Sau khi tích phân:

$$\frac{1}{a-x} = \overrightarrow{k_2}.t + \frac{1}{a}$$

hoặc:

$$k_2 = \frac{1}{t}.\frac{x}{a.(a-x)} \qquad (7\text{-}10)$$

---

* Để tích phân, áp dụng tính chất: $\frac{1}{(a-x).(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}$. Xác định A, B và tích phân các phân thức đơn giản đó, hằng số tích phân được xác định khi t = 0, x = 0.

- Từ (7-9) và (7-10) ta có thứ nguyên của $\overrightarrow{k_2}$ là:

$$[\overrightarrow{k_2}] = \frac{1}{[\text{Thời gian}].[\text{Nồng độ}]}$$

Nếu, thời gian biểu diễn bằng s, nồng độ biểu diễn bằng mol/lit thì:

$$[\overrightarrow{k_2}] = \text{lit.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

- Nếu khi x = a/2 thì thời điểm đó ứng với chu kỳ bán huỷ.

$$\tau_{1/2}(2) = \frac{1}{\overrightarrow{k_2}} \cdot \frac{a}{a.a} \frac{2}{2} = \frac{1}{\overrightarrow{k_2}.a}$$

$$\tau_{1/2}(2) = \frac{1}{\overrightarrow{k_2}.a} \qquad (7\text{-}11)$$

Như vậy, chu kỳ bán huỷ của phản ứng bậc 2 phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

Ví dụ: Dung dịch *este etyl axetic* có nồng độ ban đầu 0,01 N xà phòng hoá với dung dịch NaOH có nồng độ 0,002 N trong thời gian 23 phút đạt được độ chuyển hoá 10%. Nếu nồng độ ban đầu giảm đi 10 lần thì thời gian phản ứng sẽ là bao nhiêu nếu muốn đạt được độ chuyển hoá 10% như trước.

Giải: Đây là một phản ứng bậc 2 một chiều, có nồng độ ban đầu của các chất khác nhau, chúng ta áp dụng công thức (7-9):

$$\overrightarrow{k_2} = \frac{1}{t.(a-b)} \cdot \ln \frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a}$$

Thay các giá trị t = 23 phút, a = 0,01, b = 0,002, x = 10% của a, x = 0,001. Ta có:

$$\overrightarrow{k_2} = \frac{1}{23.(0,01-0,002)} \cdot \ln \frac{0,01-0,001}{0,002-0,001} \cdot \frac{0,002}{0,01} = 3,19$$

Nếu giảm nồng độ ban đầu 10 lần, chúng ta sẽ có a = 0,001, b = 0,0002, x = 0,0001 thay vào (7-9), ta có:

$$t = \frac{1}{3,19.(0,001-0,0002)} \cdot \ln \frac{0,001-0,0001}{0,0002-0,0001} \cdot \frac{0,0002}{0,001} = 230 \text{ phút}$$

7.2.3. Phản ứng bậc 3

Phản ứng bậc 3 rất ít gặp, có thể nêu một vài trường hợp làm ví dụ:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

Phản ứng tổng quát:

	A +	B +	C →	Sản phẩm
t = 0:	a	b	c	
t:	a-x	b-x	c-x	

a, b, c: nồng độ ban đầu của A, B và C (t = 0);

x: nồng độ đã phản ứng của A, B và C tại t;

a-x, b-x, c-x: nồng độ tức thời của A, B và C.

- ***Phương trình động học***:

$$v = \frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k_3}.(a-x).(b-x).(c-x)$$

Khi a = b = c, ta có:

$$\frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k_3}.(a-x)^3$$

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = \overrightarrow{k_3}.dt$$

Sau khi tích phân, ta có:

$$\overrightarrow{k_3} = \frac{1}{2t}.\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \qquad (7\text{-}12)$$

Chu kỳ bán huỷ:

$$\tau_{1/2}(3) = \frac{1}{2\overrightarrow{k_3}}.\left[\frac{1}{(a/2)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = \frac{3}{\overrightarrow{k_3}.a^2}$$

$$\tau_{1/2}(3) = \frac{3}{\overrightarrow{k_3}.a^2} \qquad (7\text{-}13)$$

- Đối với phản ứng bậc n có các nồng độ các chất ban đầu như nhau, thì ta cũng có các kết quả tương tự như đối với phản ứng bậc 3:

$$\overrightarrow{k_n} = \frac{1}{(n-1).t}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] \qquad (7\text{-}14)$$

$$\tau_{1/2}(n) = \frac{1}{n-1}.\frac{2^{n-1}-1}{\overrightarrow{k_n}.a^{n-1}} \qquad (7\text{-}15)$$

- Trong thực tế còn hay gặp phản ứng bậc 0, nghĩa là, tốc độ của phản ứng luôn luôn không đổi:

$$v = \frac{dx}{dt} = \vec{k}.C^0 = \vec{k}_0 \qquad (7\text{-}16)$$

x là nồng độ của sản phẩm phản ứng.

C là nồng độ của chất đầu, nhưng vì một lý do nào đó, C không biến đổi theo thời gian phản ứng (do nồng độ chất đầu quá lớn so với nồng độ sản phẩm; hoặc trong phản ứng dị thể khí - rắn, do phần bề mặt bị hấp phụ khá lớn...)

Từ (7-16), ta thấy thứ nguyên của $\overrightarrow{k_0}$ là:

$$[\overrightarrow{k_0}] = \frac{[\text{Nồng độ}]}{[\text{Thời gian}]}$$

Nếu, nồng độ là mol/lit, thời gian là s, thì:

$$[\overrightarrow{k_0}] = \text{mol.lit}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

7.3. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ PHỨC TẠP

Phản ứng phức tạp bao gồm nhiều phản ứng giai đoạn đơn giản. Số lượng, bản chất và mối quan hệ của các phản ứng giai đoạn trong một phản ứng phức tạp là điều không thể nhận biết một cách dễ dàng, mà phải trải qua nhiều nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm mới có thể xác định được.

Trong khi khảo sát các phản ứng phức tạp, người ta thừa nhận một luận điểm sau (*quy tắc độc lập*): "*Nếu trong một hệ có nhiều phản ứng xảy ra đồng thời, thì mỗi một phản ứng đều độc lập với nhau và tốc độ của nó vẫn tỷ lệ trực tiếp với nồng độ của chất tham gia phản ứng*".

Dựa trên cơ sở đó, các quy luật động học của phản ứng phức tạp đã được thiết lập.

Để thuận tiện cho việc nghiên cứu, người ta phân chia phản ứng phức tạp thành: thuận nghịch, nối tiếp, song song,...

7.3.1. Phản ứng thuận nghịch

Đó là phản ứng gồm hai phản ứng đơn giản một chiều xảy ra theo hai hướng ngược nhau:

$$aA + bB + \ldots \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\rightleftharpoons}} gG + dD + \ldots$$

Phản ứng thuận xảy ra từ trái sang phải:

$$aA + bB + \ldots \xrightarrow{\overrightarrow{k}}$$

và phản ứng nghịch - từ phải sang trái:

$$\xleftarrow{\overleftarrow{k}} gG + dD + \ldots$$

Tốc độ phản ứng: $v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v}$,

ở đây, $\overrightarrow{v}$: tốc độ phản ứng thuận;

$\overleftarrow{v}$: tốc độ phản ứng nghịch.

Khi đạt đến trạng thái cân bằng, $v = 0$

$$\overrightarrow{v} = \overleftarrow{v}$$

hay: $\overrightarrow{k}.C_A^a.C_B^b... = \overleftarrow{k}.C_G^g.C_D^d...$

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \left[\frac{C_G^g.C_D^d...}{C_A^a.C_B^b...}\right] = K,$$

K : hằng số cân bằng của phản ứng thuận nghịch;

$\overrightarrow{k}$: hằng số tốc độ phản ứng thuận;

$\overleftarrow{k}$: hằng số tốc độ phản ứng nghịch.

- ***Phản ứng thuận nghịch bậc 1***

Phản ứng tổng quát:

$$A \underset{\overleftarrow{k_1}}{\overset{\overrightarrow{k_1}}{\rightleftharpoons}} B$$

Tại thời điểm t = 0:	a	0
Tại thời điểm t:	a-x	x
Tại cân bằng t_∞:	a- x_∞	x_∞

trong đó: a, nồng độ ban đầu của chất A;

x, nồng độ của B ở thời điểm t;

x_∞, nồng độ của B ở thời điểm cân bằng;

a-x, nồng độ của A ở thời điểm t;

a-x_∞, nồng độ của A ở thời điểm cân bằng.

Dựa vào quy tắc độc lập của phản ứng, ta có:

$$v = \frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k_1}.C_A - \overleftarrow{k_1}.C_B$$

$$= \overrightarrow{k_1}.(a-x) - \overleftarrow{k_1}.x$$

$$\frac{dx}{dt} = (\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1}).(A-x) \text{ với } A = \frac{\overrightarrow{k_1}.a}{\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1}}$$

$$\int \frac{dx}{A-x} = \int (\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1}).dt$$

$$-\ln(A-x) = (\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1}).t + const$$

Khi t = 0, x = 0, do đó: const = - lnA

$$\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{A}{A-x} \qquad (7\text{-}18)$$

$$\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{\overrightarrow{k_1}.a}{\overrightarrow{k_1}.a - x.(\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1})} \qquad (7\text{-}19)$$

(7-18) và (7-19) là phương trình động học (dạng tích phân) của phản ứng thuận nghịch bậc 1.

- Từ (7-18) nếu biết hằng số cân bằng $K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$ (xác định thực nghiệm hay tính toán) chúng ta có thể xác định riêng rẽ $\vec{k_1}$ và $\overleftarrow{k_1}$.

- Nếu ở cân bằng thì $\vec{k_1}.(a - x_\infty) = \overleftarrow{k_1}.x_\infty$ hoặc $x_\infty = \frac{\vec{k_1}.a}{\vec{k_1} + \overleftarrow{k_1}} = A$.

Như vậy, phương trình (7-18) giống như biểu thức hằng số tốc độc của phản ứng bậc nhất một chiều (7-6), chỉ khác là thay nồng độ ban đầu C_o bằng giá trị A (nồng độ của chất đầu đã chuyển hoá ở thời điểm cân bằng x_∞):

$$\vec{k_1} + \overleftarrow{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x} \qquad (7\text{-}18')$$

Ví dụ: Phản ứng chuyển hoá axit γ-hydroxybutyric thành γ-lacton trong môi trường nước là phản ứng thuận nghịch bậc 1:

$$CH_2OH{-}(CH_2)_2{-}COOH \rightleftharpoons CH_2{-}(CH_2)_2{-}CO\text{ (vòng, O)}$$

Xảy ra như sau:

Thời gian, phút	21	50	100	120	160	220	∞
Nồng độ axit đã phản ứng, x mol/l	2,41	4,96	8,11	8,90	10,35	11,15	13,28

Nồng độ ban đầu của axit là a = 18,23 mol/l của lacton bằng 0. Xác định hằng số cân bằng và hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch.

Giải: Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{13,28}{18,28 - 13,28} = 2,683$$

Từ (7-18) và (7-18'):

$$\vec{k_1} + \overleftarrow{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{A}{A - x} = \frac{1}{t}.\ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Tính cho giá trị ở t = 21 phút:

$$\vec{k_1} + \overleftarrow{k_1} = \frac{1}{21}.\ln\frac{13,28}{13,28 - 2,41} = 9,54$$

Tương tự cho các thời điểm khác, ta được:

t, phút	21	50	100	120	160	220
$(\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1})10^3$	9,54	9,35	9,43	9,24	9,45	8,32

$$(\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1})_{tb} = \frac{9,54 + 9,35 + 9,43 + 9,24 + 9,45}{5}.10^{-3} = 9,4.10^{-3}$$

Từ $K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = 2,683$, và $\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1} = 9,4.10^{-3}$ giải ra được:

$\overrightarrow{k_1} = 6,85.10^{-3}$ phút^{-1}

$\overleftarrow{k_1} = 2,55.10^{-3}$ phút^{-1}

- ***Phản ứng thuận nghịch bậc 2***

Phản ứng tổng quát:

$$A + B \underset{\overleftarrow{k_2}}{\overset{\overrightarrow{k_2}}{\rightleftharpoons}} C + D$$

Tại thời điểm t = 0: a b c d

Tại thời điểm t: a-x b-x c+x d+x

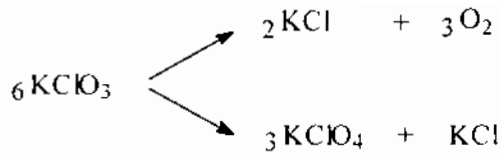
$$v = \frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k_2}.(a - x).(b - x) - \overleftarrow{k_2}.(c + x).(d + x) \qquad (*)$$

Giải phương trình (*) chúng ta sẽ được biểu thức xác định $\overrightarrow{k_2}$ và $\overleftarrow{k_2}$ như trường hợp phản ứng thuận nghịch bậc 1.

7.3.2. Phản ứng song song

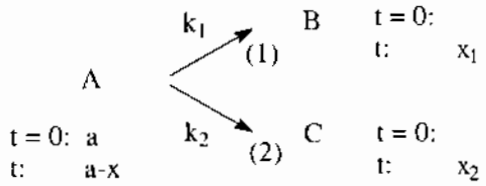
Phản ứng song song là phản ứng mà từ một (các) chất ban đầu có thể tạo ra các sản phẩm phản ứng theo hai hoặc nhiều hướng khác nhau.

Ví dụ: Phản ứng phân huỷ $KClO_3$ do đun nóng:



- ***Phản ứng song song bậc 1***:

Phản ứng tổng quát:



$$x = x_1 + x_2$$

Tốc độ phản ứng: $v = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}$

Tốc độ phản ứng theo hướng 1:

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$$

Tốc độ phản ứng theo hướng 2:

$$v_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$$

Tốc độ phản ứng chung:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1.(a - x) + k_2.(a - x)$$

$$= (k_1 + k_2).(a-x)$$

$$\frac{dx}{a - x} = (k_1 + k_2).dt$$

Sau khi tích phân, ta được:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (7\text{-}20)$$

Phương trình (7-20) tương tự như phương trình (7-6) của phản ứng bậc nhất một chiều, chỉ khác ở chỗ hằng số tốc độ được thay bằng 2 hằng số tốc độ hợp phần song song.

- ***Lưu ý rằng***:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{dx_1/dt}{dx_2/dt} = \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1.(a-x)}{k_2.(a-x)} = \frac{k_1}{k_2}$$

hoặc:
$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} \qquad (7\text{-}21)$$

nghĩa là, nồng độ (lượng) sản phẩm của các phản ứng song song luôn tỷ lệ với các hằng số tốc độ của phản ứng song song hợp phần tương ứng. Vậy, muốn nâng cao hiệu suất sản phẩm của một phản ứng nào đó, chúng ta cần tạo những điều kiện thuận lợi để tăng cường hằng số tốc độ phản ứng đó (chất xúc tác...) đồng thời làm giảm hằng số tốc độ của phản ứng khác.

- Từ phương trình (7-20) và (7-21) chúng ta có thể xác định riêng rẽ được k_1 và k_2.

Các phản ứng song song phức tạp khác (bậc 2, nhiều hướng...) cũng được xem xét như đối với trường hợp phản ứng song song bậc 1 đã xét.

7.3.3. Phản ứng nối tiếp

Phản ứng nối tiếp là phản ứng bao gồm nhiều phản ứng giai đoạn kế tiếp nhau, nghĩa là, sản phẩm của giai đoạn này lại tham gia vào giai đoạn tiếp theo.

Thí dụ:

$$(COOC_2H_5)_2 + NaOH \rightarrow NaCOO\text{-}COOC_2H_5 + C_2H_5OH + NaOH$$
$$\rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$
$$\rightarrow NaCOO\text{ - }COONa + C_2H_5OH$$

Trường hợp đơn giản nhất là phản ứng nối tiếp gồm 2 giai đoạn bậc 1:

$$A \xrightarrow[k_1]{(1)} B \xrightarrow[k_2]{(2)} C$$

Tại thời điểm

ban đầu t = 0:	a		
t:	a-x	x-y	y

- Tốc độ phản ứng (1) chuyển A → B:

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k_1.(a - x) \qquad (7\text{-}22)$$

Giải phương trình (7-22) tadược:

$$x = a.(1 - e^{-k_1.t}) \qquad (7\text{-}23)$$

Nồng độ của chất A ở thời điểm t:

$$[A] = a - x = e^{-k_1.t} \qquad (7\text{-}24)$$

- Tốc độ phản ứng trung gian chuyển hoá chất B:

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1.(a - x) - k_2.(x - y) \qquad (7\text{-}25)$$

Thay (7-24) vào (7-25):

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1.e^{-k_1.t} - k_2.(x - y)$$

hoặc:
$$\frac{d(x - y)}{dt} + k_2.(x - y) = k_1.a.e^{-k_1.t} \qquad (7\text{-}26)$$

Giải phương trình vi phân (7-25)*, ta được nồng độ của B ở thời điểm t:

$$[B] = x - y = a.\frac{k_1}{k_2 - k_1}.(e^{-k_1.t} - e^{-k_2.t}) \qquad (7\text{-}27)$$

và:
$$[C] = y = a.(1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1}.e^{-k_1.t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}.e^{-k_2.t}) \qquad (7\text{-}28)$$

❖ Giải phương trình (7-25):

Đặt x - y = z. Phương trình (7-26) trở thành:

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = k_1.a.e^{-k_1.t} \qquad (a)$$

Cho vế trái của (a) bằng 0:

$$\frac{dz}{dt} + k_2.z = 0$$

Phân ly biến số và tích phân:

---

* Cách giải (7-25) chỉ để tham khảo

$$\frac{dz}{z} = -k_2.dt$$

$$\ln z = -k_2.t + \ln E$$

$$z = E.e^{-k_2 t} \qquad (b)$$

(E: hằng số tích phân)

Vì vế phải của (a) ≠ 0, là hàm của t, và do đo đó xem E cũng là hàm của t. Vi phân (b) ta có:

$$\frac{dz}{dt} = -k_2.E.e^{-k_2.t} + e^{-k_2.t}.\frac{dE}{dt} \qquad (c)$$

Thay (b) và (c) vào (a):

$$-k_2.E.e^{-k_2.t} + e^{-k_2.t}.\frac{dE}{dt} + k_2.E.e^{-k_2 t} = -k_1.a.e^{-k_1.t}$$

hoặc:
$$\frac{dE}{dt} = \frac{k_1.a.e^{-k_1.t}}{e^{-k_2.t}}$$

hoặc:
$$dE = k_1.a.e^{(k_2-k_1).t}.dt \qquad (d)$$

Sau khi tích phân, ta được:

$$E = \frac{k_1}{k_2 - k_1}.a.e^{(k_2-k_1).t} + C \qquad (e)$$

Thay (e) vào (b):

$$z = \frac{k_1}{k_2 - k_1}.a.e^{(k_2-k_1).t}.e^{-k_2 t} + C.e^{-k_2.t}$$

hoặc:
$$z = \frac{k_1}{k_2 - k_1}.a.e^{-k_1.t} + C.e^{-k_2 t} \qquad (g)$$

Khi t = 0 thì z cũng bằng 0. Đo đó:

$$C = \frac{k_1}{k_2 - k_1}.a \qquad (h)$$

Thay (h) vào (g), ta có:

$$z = x - y = a.\left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}.e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1}.e^{-k_2.t}\right)$$

$$x - y = a.\frac{k_1}{k_2 - k_1}.\left(e^{-k_1.t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (i)$$

Đây là lời giải (7-27) ở trên.

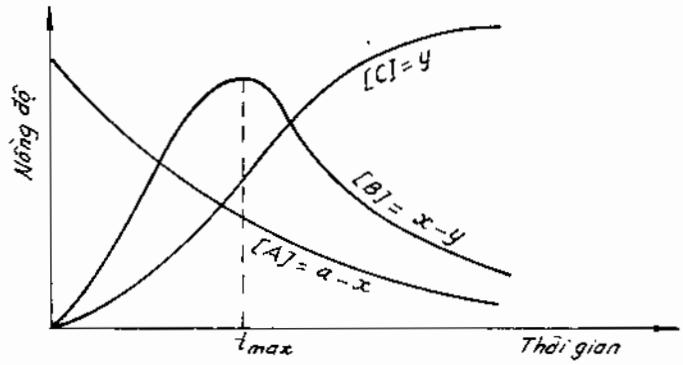
Thay x từ (7-23) vào (i) hoặc (7-27), ta có:

$$y = a.\left(1 - e^{-k_1.t}\right) - a.\frac{k_1}{k_2 - k_1}.(e^{-k_1 t} - e^{-k_2.t})$$

hoặc:
$$y = a.\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}.e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}.e^{-k_2.t}\right) \qquad (k)$$

(k) chính là lời giải (7-28) ở trên. ❖

Hình (7-3) biểu diễn sự biến thiên nồng độ của các chất A, B và C theo thời gian.



Hình 7-3. Biến thiên nồng độ của các chất trong phản ứng nối tiếp theo thời gian.

Từ hình (7-3) thấy rằng, nồng độ của A luôn giảm theo thời gian, nồng độ của C - sản phẩm cuối cùng, luôn luôn tăng. Nồng độ của B - hợp chất trung gian, ban đầu tăng qua cực đại, sau đó giảm.

Tại điểm cực đại: $\frac{d(x-y)}{dt} = 0$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = a.\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(-k_1.e^{-k_1.t} + k_2.e^{-k_2.t}\right) = 0$$

Ta có: $k_1.e^{-k_1.t_{max}} = k_2.e^{-k_2.t_{max}}$

$$t_{max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

Đặt $r = \frac{k_2}{k_1}$, do đó $k_2 = k_1.r$.

$$t_{max} = \frac{\ln r}{(r-1)k_1} \qquad (7\text{-}29)$$

thay (7-29) vào (7-27), ta có:

$$(x-y)_{max} = \frac{a}{1-r}\left(e^{-r\frac{\ln r}{r-1}} - e^{-\ln r\frac{r}{r-1}}\right) \qquad (7\text{-}30)$$

Từ (7-29) và (7-30) có thể nhận xét rằng:

- Nồng độ cực đại của chất B phụ thuộc không những vào giá trị tuyệt đối của các hằng số vận tốc từng giai đoạn mà còn phụ thuộc vào tỷ số của chúng $\left(r = \frac{k_2}{k_1}\right)$. r càng lớn, giá trị cực đại của [B] càng lớn và càng gần với thời điểm bắt đầu phản ứng.

- Đường cong y = f(t) của chất C có điểm uốn trùng với cực đại của đường cong x - y = φ(t) của chất B. Điều đó chứng tỏ rằng, lúc đầu C được hình thành với tốc độ lớn, về sau giảm dần.

- Các tính toán cũng chứng minh rằng, với r lớn đường cong y = f(t) lúc đầu hầu như trùng với trục hoành, nghĩa là chất C trong một quãng thời gian phản ứng ban đầu không thể phát hiện được bằng phép phân tích. Quãng thời gian đó thường được gọi là *chu kỳ cảm ứng*.

- Nếu $k_1 << k_2$ thì phương trình (7-27) trở thành $y = a.(1-e)^{k_1 t}$, có nghĩa là, giai đoạn một có tốc độ rất nhỏ, nên nó quyết định tốc độ chung của quá trình. Phản ứng nối tiếp A→ B → C xảy ra như một phản ứng bậc nhất một chiều, chuyển A đến C.

7.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BẬC PHẢN ỨNG

Thực nghiệm chứng tỏ rằng, các phản ứng đơn giản là rất ít khi gặp.

Ví dụ: phản ứng $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (a) có tốc độ: $v = k\,[Cl_2]^2[H_2]$. Vì phản ứng đó xảy ra không đơn giản như ở phương trình tỉ lượng (a), nghĩa là, bằng sự va chạm *trực tiếp đồng thời* giữa một phân tử H_2 và một phân tử Cl_2, mà thực ra, nó bao gồm rất nhiều phản ứng giai đoạn. Đó là một phản ứng phức tạp.

Tuy nhiên, dù đơn giản hay phức tạp, chúng ta đều có thể biểu diễn tốc độ của bất kỳ phản ứng nào dưới dạng:

$$v = k.C_A^m.C_B^n...$$

với: k: hằng số tỷ lệ (hằng số vận tốc thực, hoặc biểu kiến...);

m, n,... bậc phản ứng của chất A và chất B, ... tương ứng.

Nếu là phản ứng đơn giản, thì m, n,... là bậc thực của phản ứng và trùng với phân tử số. Nếu là phản ứng phức tạp thì m, n,... chỉ là bậc phản ứng biểu kiến (hình thức).

Do vậy, m, n,... có thể: - nguyên hay phân số

- dương, âm hay bằng 0

Vì thế, bậc phản ứng phải được xác định bằng thực nghiệm. Sau đây là các phương pháp thường hay được sử dụng.

- ***Phương pháp thế***

Dựa vào các số liệu thực nghiệm, thoạt tiên người ta thay thế các số liệu đó vào công thức (7-6), sau đó vào công thức (7-10) để tính toán các giá trị hằng số tốc độ phản ứng. Nếu các giá trị hằng số tốc độ là như nhau theo công thức (7-6) thì phản ứng có bậc n = 1, hoặc theo công thức (7-10) thì phản ứng là bậc n = 2, nếu không thì phản ứng sẽ có bậc 3, phân số hoặc bậc không (sẽ tìm cách xác định bằng các phương pháp khác).

Ví dụ: Phản ứng xà phòng hoá este metyl axetic với NaOH ở 298K

$$CH_3COOCH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH$$

Xảy ra như sau:

Thời gian, s	180	300	420	600	900	1500
Nồng độ, NaOH C, kđlg/m^3	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Nồng độ kiềm và este ban đầu đều như nhau và bằng 0,01 kmol/m^3. Xác định bậc phản ứng bằng phương pháp thế.

Giải: Thoạt tiên, thay các số liệu vào phương trình (7-6), tại t = 180 và t = 1500 s, ta nhận được:

$$\overline{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C} = \frac{1}{180}.\ln\frac{0,01}{0,00740} = 0,00167\ s^{-1}$$

$$\overline{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C} = \frac{1}{1500}.\ln\frac{0,01}{0,00254} = 0,00091\ s^{-1}$$

Các kết quả nhận được chứng tỏ rằng, các giá trị hằng số tốc độ không như nhau, nghĩa là, đó không phải là phản ứng bậc 1.

Sau đó, chúng ta thay thế các số liệu vào phương trình (7-10):

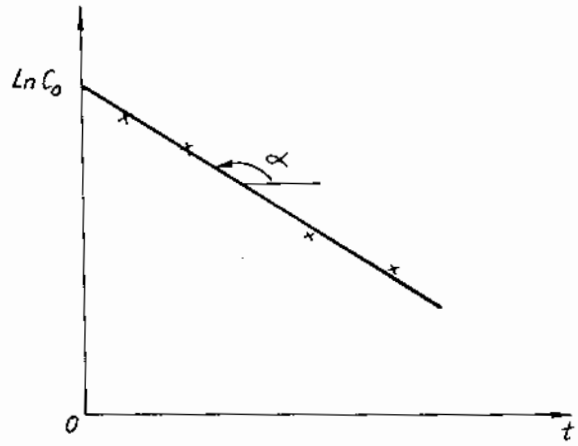
$$\overline{k_2} = \frac{1}{t}.\frac{x}{a.(a-x)} = \frac{1}{t}.\frac{a-c}{a.c} = \frac{1}{t}.\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{a}\right)$$

$$\overline{k_2} = \frac{1}{180}.\left(\frac{1}{0,00740} - \frac{1}{0,01}\right) = 0,196 \quad m^3.s^{-1}.kmol^{-1}$$

$$\overline{k_2} = \frac{1}{1500}.\left(\frac{1}{0,00254} - \frac{1}{0,01}\right) = 0,196 \quad m^3.s^{-1}.kmol^{-1}$$

Như vậy, phản ứng xà phòng hoá este etyl axetic bằng NaOH là phản ứng bậc 2.

- ***Phương pháp đồ thị***



Hình 7-4. Biểu đồ xác định bậc phản ứng bậc 1.

Nếu phản ứng là bậc 1 thì ta có:

$$\overline{k_1} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C}$$

hoặc: $$\ln C = -\overline{k_1}.t + \ln C_o$$

Lập đồ thị "lnC - t" (Hình 7-4) ta có:

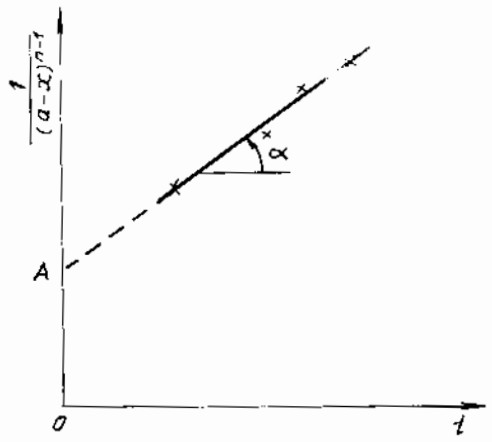
$$tg\alpha = -\overline{k_1}$$

Nếu các điểm thực nghiệm nằm trên một đường thẳng thì phản ứng là bậc 1.

Nếu phản ứng không phải là bậc 1, thì thử nghiệm theo phương trình động học phản ứng bậc 2, hoặc bậc 3....

Dựa vào phương trình (7-14), ta có:

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = (n-1).\overline{k}\,t$$



Hình 7-5. Biểu đồ xác định bậc phản ứng bậc n.

Thay các số liệu thực nghiệm vào đồ thị bên (hình 7-5) khi cho n các giá trị khác nhau, $n \neq 1$. Nếu với giá trị n nào cho đường biểu diễn là đường thẳng thì đó chính là bậc của phản ứng.

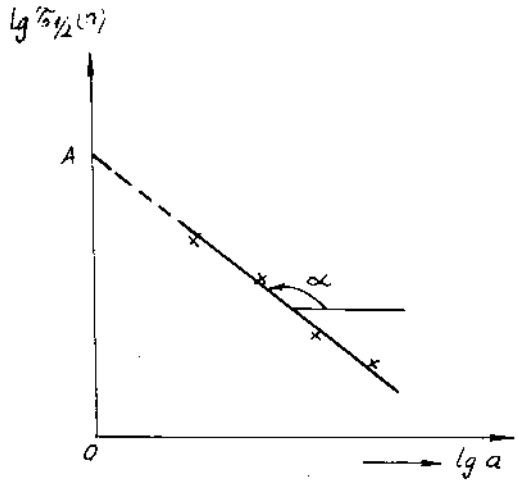
- ***Phương pháp chu kỳ bán huỷ***

Nếu phản ứng là bậc 1 thì theo (7-7) chu kỳ bán huỷ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu. Nếu phản ứng có bậc $n \neq 1$ thì chu kỳ bán huỷ phụ thuộc nồng độ ban đầu.

$$\tau_{1/2}(n) = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1).\overline{k_n}.a^{n-1}}$$

Hay: $$\lg \tau_{1/2}(n) = \lg \frac{2^{n-1}-1}{(n-1).\overline{k_n}} - (n-1).\lg a$$

Xây dựng biểu đồ "$\lg \tau_{1/2}(n)$ - lga" (Hình 7-6):



Hình 7-6. Biểu đồ xác định bậc phản ứng theo phương pháp chu kỳ bán huỷ.

Giá trị n được xác định từ hệ số góc của đồ thị:

$$tg\alpha = -(n-1)$$

$$n = -tg\alpha + 1$$

Ví dụ: Phản ứng chuyển xyanat amoni thành ure xảy ra trong dung dịch nước:

$$NH_4CNO \rightarrow (NH_4)_2CO$$

Xác định bậc phản ứng theo các số liệu thực nghiệm sau:

Nồng độ ban đầu của NH_4CNO, a, mol/l	0,05	0,10	0,20
Chu kỳ bán huỷ, $\tau_{1/2}$, h	37,03	19,15	9,45

Giải: Qua các số liệu thực nghiệm thấy, $\tau_{1/2}$ phụ thuộc vào nồng độ ban đầu chứng tỏ phản ứng không phải là bậc 1. Để tìm bậc của phản ứng, chúng ta áp dụng phương pháp đồ thị (hình 7-7).

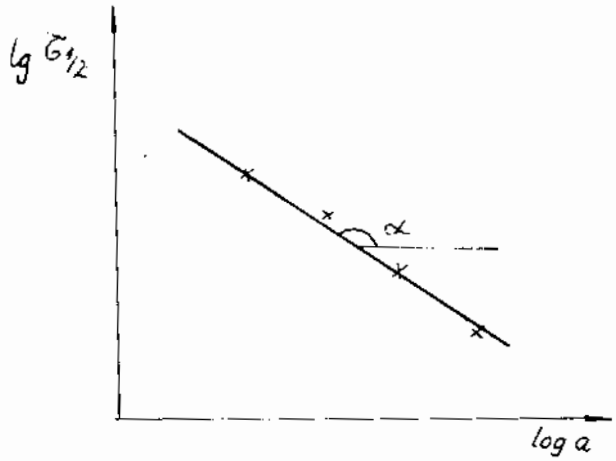
lga	- 1,3010	- 1,0000	- 0,6990
$\lg \tau_{1/2}$	1,5685	1,2821	0,9754

Từ đồ thị, chúng ta xác định được tgα:

$$tg\alpha = -1$$

$$n = -tg\alpha + 1 = 2$$

Phản ứng là bậc 2.



Hình 7-7.

- ***Phương pháp cô lập***

Phương pháp này dùng để xác định bậc phản ứng của từng chất phản ứng.

Thí dụ, phản ứng gồm 3 chất đầu A, B, C, thì:

$$v = \frac{dx}{dt} = \vec{k}.C_A^i.C_B^k.C_C^l$$

Để xác định i, người ta lấy nồng độ của B và C rất lớn so với A. Khi đó có thể xem C_B, C_C = const.

Do đó:

$$v = \frac{dx}{dt} = \vec{k}.C_B^k.C_C^l.C_A^i = \vec{k'}.C_A^i$$

Xác định m bằng một trong những phương pháp đã nói trên. Cùng làm tương tự như thế đối với B và C.

Bậc chung của phản ứng là:

$$n = i + k + l$$

7.5. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

7.5.1. Phương trình Arrhenius

Nói chung, tốc độ của một phản ứng hoá học tăng khi nhiệt độ tăng. Thực nghiệm chứng tỏ rằng, tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần khi nhiệt độ tăng 10 độ. Để đặc trưng sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ, người ta đưa ra hệ số γ:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T},$$

ở đây: k_T: hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T;

k_{T+10}: hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T + 10.

Giá trị trung bình của $\gamma \approx 3$. Do đó, khi nhiệt độ tăng 100 K thì tốc độ phản ứng tăng $3^{10} = 59049$ lần.

Tuy nhiên, người ta có thể xác định được mối quan hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ bằng một phương trình chính xác hơn, xuất phát từ phương trình đẳng áp *Van't Hoff* của phản ứng hoá học:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{R.T^2} \qquad (7\text{-}31)$$

trong đó, $K = \frac{k_1}{k_2}$ hằng số cân bằng của phản ứng;

k_1: hằng số tốc độ phản ứng thuận;

k_2: hằng số vận tốc phản ứng nghịch;

ΔH: hiệu ứng nhiệt của phản ứng;

R: hằng số khí;

T: nhiệt độ K.

(7-31) có thể được viết:

$$\frac{d\ln\frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{d\ln k_1 - d\ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (7\text{-}32)$$

Hiệu ứng nhiệt phản ứng có thể được viết dưới dạng hiệu số của 2 đại lượng:

$$\Delta H = E_1 - E_2$$

Do đó, từ (7-32), ta có:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{R.T^2} - \frac{E_2}{R.T^2} \qquad (7\text{-}33)$$

Hoặc có thể viết:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\ln k_1}{dT} &= -\frac{E_1}{R.T^2} + B\\ \frac{d\ln k_2}{dT} &= -\frac{E_2}{R.T^2} + B\end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}34)$$

Thực nghiệm chứng tỏ rằng B = 0. Do đó, chúng ta có thể biểu diễn tổng quát các phương trình của (7-34) như sau:

$$\mathbf{\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{R.T^2}} \qquad (7\text{-}35)$$

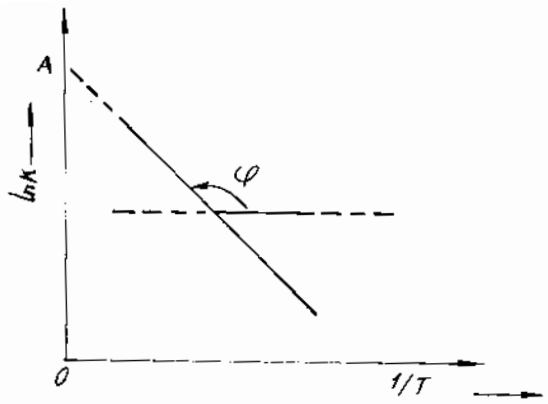
(7-35) là *phương trình Arrhenius* biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ. Đại lượng E có thứ nguyên năng lượng và được gọi là *năng lượng hoạt hoá*.

7.5.2. Cách xác định năng lượng hoạt hoá

Tích phân phương trình (7-35) với sự thừa nhận E = const:

$$\left.\begin{aligned}d\ln k &= \frac{E}{R.T^2}.dT\\ \ln k &= -\frac{E}{R.T} + \ln k_0\end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}36)$$

Nếu thiết lập đồ thị, trục tung ghi giá trị lnk, trục hoành ghi giá trị $\frac{1}{T}$, thì (7-36) có dạng đường thẳng (Hình 7-8).



Hình 7-8. Quan hệ giữa lnK và $\frac{1}{T}$ của phản ứng.

Từ hình 7-8, ta có:

$$\begin{cases} OA = \ln k_o \\ tg\varphi = -\dfrac{E}{R} \end{cases}$$

Từ đó, chúng ta xác định được E và k_o (7-36) được biểu diễn dưới dạng:

$$k = k_o . e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (7\text{-}37)$$

trong đó, k_o: hệ số tỉ lệ (thừa số "trước exponen");

E: năng lượng hoạt hoá.

- Như vậy, tại một nhiệt độ đã cho nếu phản ứng có năng lượng hoạt hoá nhỏ thì hằng số tốc độ (tốc độ) phản ứng lớn và ngược lại.
- Đối với một phản ứng đã cho, hằng số tốc độ phản ứng tăng theo hàm số mũ với nhiệt độ.

Ví dụ: Xác định thực nghiệm hằng số vận tốc của phản ứng phân huỷ N_2O_5 đã thu được các kết quả như sau:

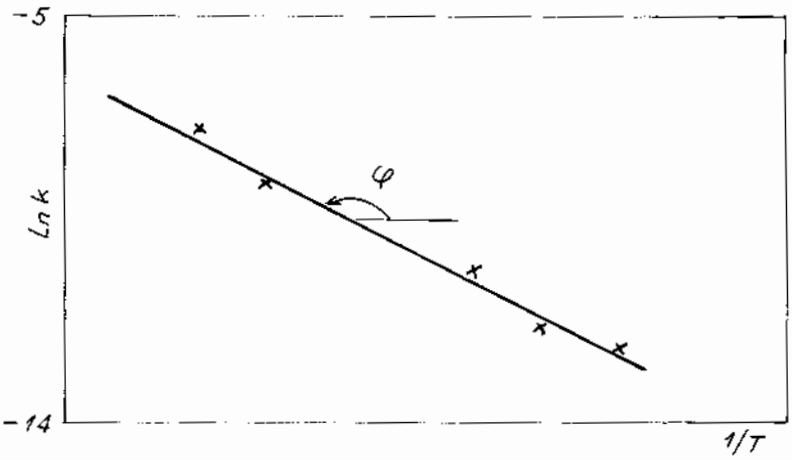
t°C	0	25	35	45	55	65
$k.10^{5}s^{-1}$	0,0787	3,46	13,5	19,8	250	487

Hãy xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

Giải: Lập bảng

t°C	0	25	35	45	55	65
$1/T.10^3$	3,66	3,36	3,22	3,15	3,05	2,29
-lnk	14,05	9,59	8,91	7,61	6,50	5,33

Xây dựng đồ thị $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (hình 7-9).



Hình 7-9.

Từ đồ thị hình 7-9 ta có:

$$tg\varphi = -12436$$

Do đó: $E = -R \cdot tg\varphi = -1,987 \cdot -(12436)$

$$E = 24.710 \text{ cal/mol}$$

- *Ghi chú*: Người ta có thể tính năng lượng hoạt hoá từ biểu thức tích phân xác định phương trình (3-35), chỉ cần biết hai giá trị của hằng số tốc độ k ở hai nhiệt độ:

$$\ln\frac{k_{T2}}{k_{T1}} = -\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

Do đó: $$E = R.\ln\frac{k_{T2}}{k_{T1}}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad (7\text{-}38)$$

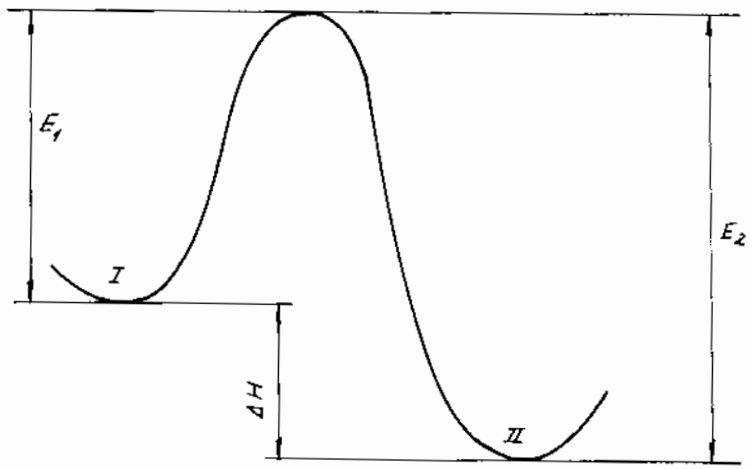
Tuy nhiên, vì việc xác định số liệu động học thường dễ bị ảnh hưởng bởi các điều kiện thực nghiệm, do đó việc tính E theo (7-38) phải thực hiện nhiều lần để lấy giá trị trung bình, nếu không sẽ bị sai số hơn so với phương pháp đồ thị.

7.5.3. Ý nghĩa của năng lượng hoạt hoá

Để thiết lập phương trình *Arrhenius* chúng ta đã đặt $\Delta H = E_1 - E_2$.

Điều đó có thể được hình dung như sau:

Một phản ứng hoá học có thể được xem như một sự chuyển dịch hệ bao gồm các phân tử ban đầu có mức năng lượng ứng với trạng thái I (hình 7-10) đến hệ có mức năng lượng ở trạng thái II bao gồm các sản phẩm phản ứng được hình thành. Sự chênh lệch mức năng lượng của hai trạng thái đó biểu hiện ở hiệu ứng nhiệt của phản ứng ΔH.



Hình 7-10. Biến thiên năng lượng trong quá trình biến đổi hoá học.

Để phản ứng diễn ra theo hướng từ I đến II, chúng ta phải cấp năng lượng để hệ vượt qua *thềm năng lượng* E_1, tại đó các phân tử được hoạt hoá đến mức có thể tham gia phản ứng hoá học. Sau đó, hệ chuyển đến trạng thái bền vững II, và toả ra một năng lượng E_2. Ta thấy $E_2 - E_1 = Q > 0$ phản ứng toả nhiệt. Theo quy ước của nhiệt động học, $Q = - \Delta H$. Do đó $\Delta H = E_1 - E_2$.

Phản ứng nghịch diễn ra theo con đường ngược lại, nghĩa là hệ phải vượt qua thềm năng lượng E_2.

Như vậy, theo hướng từ I $\rightarrow$ II phản ứng dễ xảy ra hơn ($E_1 < E_2$), phản ứng nghịch II $\rightarrow$ I khó hơn vì hệ phải "vượt" qua một "quả đồi" năng lượng E_2 cao hơn.

Trong phương trình *Arrhenius*, các đại lượng E được gọi là *năng lượng hoạt hoá, đó là năng lượng dư tối thiểu cần thiết so với mức năng lượng trung bình để phân tử có thể thực hiện phản ứng hoá học.*

7.6. CÁC THUYẾT ĐỘNG HỌC VỀ PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ

Từ lâu, con người muốn biết rõ bản chất của các tương tác hoá học để giải thích một cách hợp lý các kết quả thực nghiệm, mặt khác, muốn bằng con đường tính toán lý thuyết để xác định tốc độ (hằng số tốc độ, năng lượng hoạt hoá,...) của các phản ứng hoá học.

Do đó có nhiều lý thuyết động học phản ứng đã được đề ra. Song, có lẽ cho đến nay, có hai thuyết được nói đến nhiều hơn cả vì lý do lịch sử và nội dung khoa học của nó. Đó là lý thuyết va chạm hoạt động và lý thuyết phức chất hoạt động.

7.6.1. Thuyết va chạm hoạt động

Arrhenius chính là người đề ra thuyết va chạm hoạt động của các phản ứng lưỡng phân tử, dựa trên các kết quả của lý thuyết động học khí lý tưởng.

Trong một phản ứng lưỡng phân tử, hiển nhiên là, các phân tử khí phải va chạm vào nhau thì mới dẫn đến phản ứng hoá học. Do đó, số va chạm z (trong 1 sec, 1 cm^3) của hai phân tử khí A và B sẽ liên quan đến tốc độ v của phản ứng:

$$A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$$

Theo lý thuyết động học - phân tử của khí, chúng ta xác định được số va chạm giữa hai phân tử:

$$z = \left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right)^{1/2} .r^2 .n_A .n_B , \qquad (7\text{-}39)$$

trong đó , n_A: số phân tử của A trong 1 cm^3;

n_B: số phân tử của B trong 1 cm^3;

k: hằng số *Boltzmann*;

μ: khối lượng rút gọn của các phân tử va chạm, nếu:

m_A: khối lượng phân tử của A;

m_B: khối lượng phân tử của B, thì $\mu = \frac{m_A .m_B}{m_A + m_B}$;

r: tổng bán kính của hai phân tử r_A, r_B: $r = r_A + r_B$.

Giả thiết rằng, tất cả các va chạm kép đó đều dẫn đến phản ứng thì z = v.

Ví dụ: phản ứng $HI_{(k)} + HI_{(k)} \rightarrow H_{2(K)} + I_{2(K)}$ ở 700 K, 1atm, số va chạm tính được $z = 10^{28}$ và do đó, tốc độ phản ứng là cực kỳ lớn, phản ứng sẽ kết thúc trong khoảng 10^{-10}s. Tuy nhiên, trong thực tế, sự phân ly của HI xảy ra chậm hơn nhiều.

Từ đó, có thể kết luận rằng: không phải mọi va chạm đều có hiệu quả dẫn đến phản ứng, mà chỉ có những va chạm của các hạt có định hướng không gian thuận lợi mới thực hiện phản ứng. Do đó:

$$v = \sigma.z \qquad (*)$$

trong đó, σ: thừa số không gian hoặc xác suất thuận lợi hình học.

Tuy nhiên, giả thiết đó không được thực nghiệm thừa nhận:

- Như chúng ta đã biết, mối quan hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ là quan hệ hàm mũ $k = k_0.e^{-\frac{E}{R.T}}$ (*Arrhenius*) song theo giả thiết (*) thì v (hoặc k) chỉ phụ thuộc nhiệt độ theo quan hệ $\sqrt{T}$ (vì $z \approx \sqrt{T}$)

- Để phù hợp với kết quả thực nghiệm thì σ phải có giá trị $\approx 10^{-14}$-10^{-15}. Giá trị σ quá nhỏ làm mất ý nghĩa vật lý của yếu tố thuận lợi hình học. Vì thế, người ta cho rằng, động năng chuyển động của các phân tử tham gia phản ứng mới là yếu tố quyết định tính hiệu quả va chạm. Nếu gọi η là xác suất để các phân tử tham gia phản ứng có năng lượng bằng hay lớn hơn năng lượng E (năng lượng hoạt hoá) thì biểu thức tốc độ của phản ứng có thể được viết:

$$v = \sigma.z.\eta = \sigma.\left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right)^{1/2} r^2.n_A.n_B.\eta \qquad (7\text{-}40)$$

η có thể xác định được từ định luật phân bố *Boltzmann* $\eta = e^{-E/R.T}$

Do đó, $v = \sigma.\left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right)^{1/2} .r^2.n_A.n_B.e^{\frac{-E}{R.T}}$ (7-41)

Vì tốc độ của phản ứng lưỡng phân tử là:

$$v = k.n_A.n_B \qquad (7\text{-}42)$$

Đối chiếu (7-41) và (7-42), ta có:

$$k = A.T^{\frac{1}{2}}.e^{-\frac{E}{R.T}}, \qquad (7\text{-}43)$$

trong đó A là hằng số chứa các đại lượng r, **k**, μ, σ... Biểu thức (7-43) khá phù hợp với biểu thức *Arrhenius* ($k = k_o.e^{-E/R.T}$), chỉ sai khác một đại lượng $T^{1/2}$, song đại lượng đó không gây ra sự biến đổi k đáng kể so với $e^{-E/R.T}$ theo nhiệt độ.

Sau đây là một ví dụ về việc áp dụng thuyết va chạm hoạt động:

Phản ứng phân ly HI + HI → H_2 + I_2 có năng lượng hoạt hoá thực nghiệm là 45900 cal/mol. Ở 556K, hằng số tốc độ là $3,5.10^{-7}(l.mol^{-1}.s^{-1})$.

Vận dụng lý thuyết va chạm hoạt động chúng ta sẽ tính được:

$$z = r^2.\left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right)^{1/2}.n_A.n_B$$

vì đơn vị của n là số phân tử/cm^3 và C (mol/l) nên có quan hệ:

$$C = \frac{n.1000}{6,02.10^{23}}$$

thì: $$z = r^2.\left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right)^{1/2}.\left(\frac{6,02.10^{23}}{1000}\right)^2.C_A.C_B \text{ [số phân tử/cm}^3\text{]}$$

Để biểu diễn z qua đơn vị mol/l, ta thực hiện:

$$z' = z.\frac{1000}{6,02.10^{23}} = r^2.\left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right).\frac{6,02.10^{23}}{1000}$$

Đối chiếu với (7-41) và sau khi chuyển đổi đơn vị, ta có:

$$k = r^2.\left(\frac{2\pi.k.T}{\mu}\right)^{1/2}.\sigma.\frac{6,02.10^{23}}{1000}.e^{-\frac{E}{RT}} \quad (mol.lit^{-1}.s^{-1})$$

Biết các giá trị:

$r_{HI} = 3,5.10^{-8}$cm

k[1]: hằng số *Boltzmann* = $1,3.10^{-16}$ erg.độ$^{-1}$

$$M = \frac{M_{HI}}{2.6,02.10^{23}}$$

$\sigma = 1$

---

[1] Chú ý không lẫn **k** Boltzmann và k - hằng số tốc độ. Do hai đại lượng này thường được ký hiệu truyền thống như thế, nên tác giả không muốn thay đổi trong trường hợp này.

Ta có:

$$k = \left(3,5.10^{-8}\right)^2 . \left(\frac{2\pi . 1,38.10^{-16}.556.6,02.10^{23}}{128}\right)^{1/2} . \frac{6,02.10^{23}}{1000} . e^{-\frac{E}{1,987.556}} = 3,5.10^{-7}$$

Tính ra, ta được: $E \approx 45.000$ cal/mol

Như vậy kết quả thu được xấp xỉ với thực nghiệm (45.900 cal/mol), ứng với hệ số $\sigma = 1$.

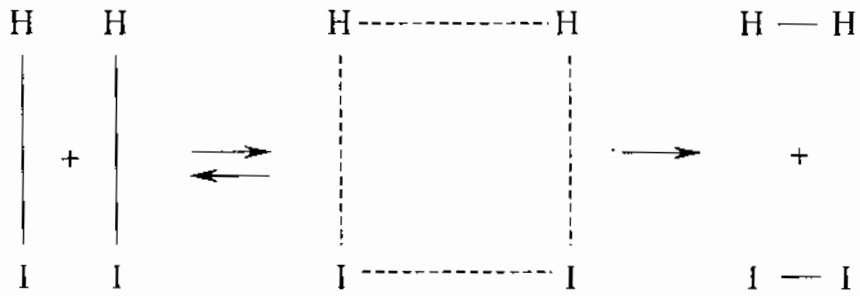
Đối với các phản ứng lưỡng phân tử khác, các kiểm tra cũng cho một kết quả tương tự.

Tuy nhiên, lý thuyết va chạm hoạt động không tìm được sự phù hợp thực nghiệm đối với các phân tử phức tạp. Bởi vì, lý thuyết đó xem các va chạm chỉ đơn giản là va chạm cơ học, xem phân tử như các quả cầu đàn hồi, không xem xét đến các hiệu ứng phân bố lại năng lượng trên các liên kết hoá học trong và sau quá trình va chạm.

Mặt khác, thuyết này không áp dụng được cho các phản ứng đơn phân tử. Trong đó, các phân tử tham gia phản ứng không nhất thiết phải thực hiện bằng các va chạm kép, mà có thể bằng con đường hấp thu năng lượng, phân bố lại liên kết...

7.6.2. Thuyết phức chất hoạt động

Một phản ứng hoá học xảy ra có thể được hình dung như một quá trình biến đổi liên tục khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử theo thời gian. Trong đó, cấu hình của phân tử ban đầu chuyển qua cấu hình trung gian - phức chất hoạt động, rồi sau đó, chuyển thành một cấu hình của sản phẩm. Chẳng hạn như, trong phản ứng phân ly HI, một phức trung gian được hình thành nhờ sự phân bố lại các liên kết giữa các nguyên tử, như hình 7 - 10A:



Hình 7-10A. Sự hình thành phức trung gian.

Theo lý thuyết của *Eyring* và *Polanyi* về trạng thái quá độ thì các chất đầu và các phức chất hoạt động luôn tồn tại trong trạng thái cân bằng; phức chất hoạt động có thể được xem như một phân tử bình thường, mọi tính chất của nó đều tuân theo các định luật (tính toán) nhiệt động học, nhưng chỉ có một điều khác biệt là: ngoài ba bậc tự do chuyển động tịnh tiến của trọng tâm, phức chất hoạt động còn có một bậc tự do chuyển động tịnh tiến trong, dọc theo đường (toạ độ) phản ứng.

Xét phản ứng tổng quát:

$$A + B \leftrightharpoons X^{+} \rightarrow C + D$$

ở đây: A, B: các chất ban đầu;

X^{+}: trạng thái quá độ hoặc phức chất hoạt động;

C, D: sản phẩm phản ứng.

Trong thuyết phức chất hoạt động, người ta hình dung rằng, phức chất hoạt động có thế năng cao nhất, nằm ở đỉnh của đường cong thế năng, và sau đó chuyển thành sản phẩm phản ứng (hình 7-11). Tốc độ phản ứng v được xác định bởi tốc độ của phức chất hoạt động trượt qua đỉnh thế năng.

Giả sử, nồng độ của phức chất hoạt động là $C_{X^{+}}$ (phân tử/cm^3), thời gian tồn tại của phức chất hoạt động trên đỉnh thế năng là τ.

Do đó, tốc độ phản ứng (biến thiên nồng độ trong đơn vị thời gian):

$$v = \frac{C_{X^{+}}}{\tau} \qquad (7\text{-}44)$$

τ có thể được biểu diễn qua tốc độ chuyển động trung bình $\bar{u}$ của phức chất hoạt động và khoảng cách δ.

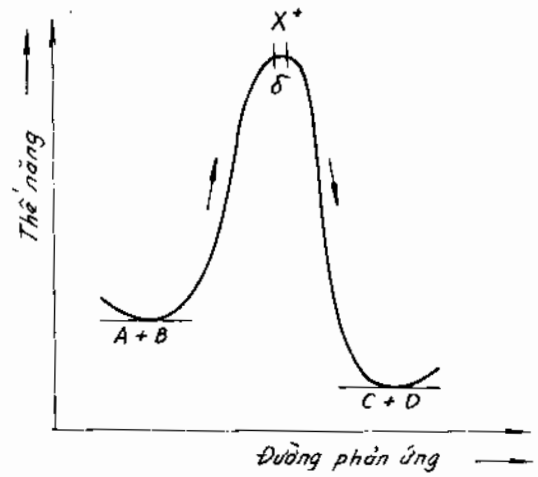
$$\tau = \frac{\delta}{\bar{u}}$$

biết rằng: $$\bar{u} = \sqrt{\frac{2\mathbf{k}.T}{\pi.\mu}}$$

ở đây: **k** : hằng số *Boltzmann;*

T: nhiệt độ K;

μ: khối lượng rút gọn.



Hình 7-11. Biến thiên thế năng của hệ.

Nên:

$$\tau = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{2k.T}{\pi.\mu}}}$$

Vì giữa các chất đầu và phức chất hoạt động luôn luôn xác lập cân bằng, do đó:

$$K^* = \frac{C_{X^*}}{C_A.C_B}$$

$$C_{X^*} = K^*.C_A.C_B$$

Xét trong một khoảng cách δ, $C_{X^*} = K^*.C_A.C_B.\delta$

Thay C_{X^*} vào (7-44), ta có:

$$v = K^*.C_A.C_B\sqrt{\frac{2k.T}{\pi.\mu}} \qquad (7\text{-}45)$$

Đối chiếu (7-45) với phương trình tốc độ phản ứng lưỡng phân tử $v = k.C_A.C_B$.

Ta có: $k = K^*.\sqrt{\frac{2k.T}{\mu}}$ (7-46)

Như vậy, thuyết phức chất hoạt động cho phép thiết lập mối quan hệ giữa các đại lượng nhiệt động học và động học.

Nhờ các tính toán của nhiệt động học thống kê mà (7-46) được chuyển thành

$$k = \frac{\mathbf{k}.T}{h}.K^* = \frac{\mathbf{k}.T}{h}.\frac{C_{X^*}}{C_A.C_B} \qquad (7\text{-}47)$$

Vì năng lượng tự do của quá trình hoạt hoá có thể xác định:

$$\Delta G^{0*} = -R.T.\ln K^* \qquad (7\text{-}47')$$

và: $\Delta G^{0*} = \Delta H^{0*} - T.\Delta S^*$

nên: $K^* = e^{\frac{-\Delta H^{0*}}{R.T}}.e^{\frac{-\Delta S^*}{R}}$

Ta có: $k = \frac{\mathbf{k}.T}{h}.e^{\frac{-\Delta H^{0*}}{R.T}}.e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ (7-48)

Từ (7-48) có thể nhận xét rằng, hằng số tốc độ phản ứng không những chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, mà còn phụ thuộc vào hiệu ứng năng lượng (ΔH^*) và vào cấu hình (ΔS^*) của các phức chất hoạt động của phản ứng.

Bằng con đường lý thuyết thuần tuý, thuyết phức chất hoạt động tính toán được hằng số k_0 (thừa số trước exponen) của hằng số tốc độ, do đó thuyết phức chất hoạt động còn được gọi là thuyết *tốc độ tuyệt đối* của phản ứng.

Các kết quả của thuyết phức chất hoạt động có thể áp dụng cho phản ứng đơn phân tử, lưỡng phân tử, quá trình khuếch tán...

Tóm lại, lý thuyết phức chất hoạt động mô tả khá tốt bản chất vật lý và hoá học của các biến đổi hoá học. Song có lẽ, trở ngại lớn nhất trong việc ứng dụng nó là bộ máy tính toán không đơn giản.

7.7. PHẢN ỨNG QUANG HOÁ

Quang hoá học là lĩnh vực nghiên cứu các phản ứng hoá học xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng thuộc vùng nhìn thấy và vùng tử ngoại.

7.7.1. Các giai đoạn của phản ứng quang hoá

Phản ứng quang hoá xảy ra qua ba giai đoạn:

1. Giai đoạn hấp thụ photon, trong đó các phân tử chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích.
2. Giai đoạn quang hoá sơ cấp: các phân tử kích thích tham gia trực tiếp vào phản ứng.

3. Giai đoạn quang hoá thứ cấp hay còn gọi là giai đoạn phản ứng "tối": các sản phẩm của giai đoạn sơ cấp tiếp tục tham gia phản ứng.

Ví dụ: Đối với phản ứng $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ được kích thích bởi ánh sáng:

- Giai đoạn hấp thụ photon: $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2^*$
- Giai đoạn sơ cấp: $Cl_2^* \rightarrow 2Cl$
- Giai đoạn thứ cấp: $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$

Có trường hợp chất tham gia phản ứng A không hấp thụ trực tiếp bức xạ để chuyển lên trạng thái kích thích A^*, mà bằng cách va chạm với một phân tử D^* khác đã bị kích thích

$$D + h\nu \rightarrow D^*$$

$$D^* + A \rightarrow D + A^*$$

Ở đây chất D được gọi là *chất cảm quang*, D^* là chất cho năng lượng, còn A là chất nhận năng lượng.

Đặc điểm của phản ứng quang hoá là có độ chọn lọc cao so với phản ứng nhiệt, bởi vì ánh sáng với bước sóng thích hợp có thể kích thích một phân tử hoặc một liên kết nhất định mà không ảnh hưởng đến các phân tử hoặc các liên kết khác.

7.7.2. Hiệu suất lượng tử

Định luật đương lượng quang hoá Einstein

Sự phụ thuộc giữa lượng chất tham gia phản ứng trong giai đoạn sơ cấp và năng lượng bị hấp thụ tuân theo định luật đương lượng quang hoá của *Einstein*.

Dưới tác dụng ánh sáng, *mỗi phân tử tham gia phản ứng sơ cấp chỉ hấp thụ một lượng tử ánh sáng*.

Nói cách khác, số phân tử tham gia giai đoạn sơ cấp bằng số photon bị hấp thụ. Vậy muốn chuyển một mol chất sang trạng thái hoạt động chúng ta cần cung cấp một năng lượng là $6.02.10^{23}$ photon.

$$E = N_o.h.\nu = \frac{N_o.h.C}{\lambda}, \qquad (7\text{-}49)$$

trong đó: h: hằng số *Planck;*

N_o: số *Avogadro* ($6{,}02.10^{23}$);

ν: tần số ánh sáng;

λ: bước sóng ánh sáng.

Hiệu suất lượng tử

Hiệu suất lượng tử của phản ứng quang hoá là tỷ số giữa phân tử phản ứng N và số photon bị hấp thụ N_o trong đơn vị thời gian.

$$\varphi = \frac{N}{N_o} = \frac{\text{Số phân tử phân huỷ}}{\text{Số photon bị hấp thụ}}$$

trong đó: $N_o = \frac{I}{h.\nu}$;

I: năng lượng bức xạ bị hấp thụ;

$h\nu$: năng lượng photon.

Tuy nhiên, do phản ứng thứ cấp mà trong nhiều trường hợp $\varphi \neq 1$.

Ví dụ 1: phản ứng quang hoá $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ ở vùng sáng 280 - 300 nm xảy ra theo sơ đồ:

$HI + h\nu \rightarrow H + I$ Phản ứng sơ cấp

$H + HI \rightarrow H_2 + I$ Phản ứng thứ cấp

$I + I \rightarrow I_2$

$2HI + h\nu \rightarrow H_2 + I_2$

Trong trường hợp này, ta có:

$$\varphi = \frac{N}{N_o} = \frac{2}{1} = 2$$

Ví dụ 2: phản ứng quang phân amoniac

$$2NH_3 \xrightarrow{h\nu} N_2 + 3H_2$$

Xảy ra ở bước sóng $\lambda = 210$ nm có $\varphi = 0{,}2$ vì do một phần các gốc tự do hình thành trong phản ứng sơ cấp tái kết hợp thành phân tử ban đầu.

7.7.3. Một vài phản ứng quang hoá đặc biệt

Phản ứng quang hợp

Đây là phản ứng quang hoá quan trọng nhất xảy ra trong thế giới tự nhiên:

$$CO_2 + H_2O + h\nu + \text{clorophin} \rightarrow 1/2\ (CH_2O)_n + O_2 + \text{clorophin}$$

Clorophin là một phức cơ kim chứa Mn đưa lại màu xanh cho lá cây (dạng lục tố), nó hấp thụ ánh sáng mặt trời và đóng vai trò chất cảm quang, chất này truyền năng lượng cho CO_2 và H_2O để tạo thành O_2 và $(CH_2O)_n$: xenlulozơ, đường,...

Chụp ảnh

Phim ảnh là một màng xenluloaxetat hoặc kính được phủ một lớp geletin có muối bromua bạc (AgBr) ở dạng huyền phù phân tán mịn. Dưới tác dụng của ánh sáng khi chụp, một phản ứng quang hoá xảy ra:

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e$$

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

$$AgBr + h\nu \rightarrow Ag + 1/2\ Br_2 \qquad (1)$$

Ánh sáng khi chụp ảnh chỉ đủ để gây ra các mầm bạc cực mịn ban đầu theo phản ứng (1). Sau đó phim được "tráng" (hoặc "rửa"), nghĩa là, phim đã chụp được nhúng vào một dung dịch chất khử, ví dụ, hydroquinon. Bấy giờ, phản ứng khử $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ dễ dàng xảy ra tại những chỗ đã có các hạt Ag đã được hình thành ban đầu khi chụp ảnh (1). Do đó, lượng Ag (màu đen) sẽ tỷ lệ với lượng ánh sáng chụp ban đầu. Để định hình phim người ta hoà tan phần AgBr không bị khử bằng dung dịch hyposunfit natri.

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Br^-$$

Kết quả thu được là phim âm bản.

In ảnh là quá trình ngược lại xảy ra trên giấy ảnh.

Sự phát quang: khi hấp thụ photon, một phân tử có thể bị kích thích. Nếu sau khi bị kích thích phân tử trả lại một phần hay toàn bộ năng lượng hấp thụ để trở về các trạng thái bền hơn, dưới dạng ánh sáng. Nếu thời gian phát sáng ngắn, ta có hiệu ứng *huỳnh quang*, nếu thời gian phát sáng dài (hàng giờ trở lên), ta có hiệu ứng *lân quang*.

Chất phát quang là chất có khả năng phát sáng lâu hàng giờ hay hàng ngày sau khi đã được chiếu sáng. Khi thêm vào chất phát quang một lượng nhỏ chất phóng xạ, thì chất sẽ tự phát quang không cần phải chiếu ánh sáng trước. Các chất này được dùng làm mặt số đồng hồ và mặt các dụng cụ đo đạc.

Phospho bị oxy hoá chậm trong không khí là phản ứng có kèm theo sự phát sáng. Đó là phản ứng *hoá quang*. Trong phản ứng hoá quang, năng lượng do phản ứng hoá học toả ra dành cho sự kích thích phân tử, nguyên tử sản phẩm phản ứng. Sau đó, bức xạ ánh sáng lại được phát ra từ các sản phẩm được kích thích đó.

7.8. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

Phản ứng dây chuyền là một phản ứng phức tạp, nhưng nó khác với các phản ứng phức tạp khác ở chỗ các phản ứng nguyên tố (phản ứng giai đoạn) của nó luôn phụ thuộc lẫn nhau, mỗi một phản ứng giai đoạn xảy ra lại dẫn đến một hoặc một số phản ứng giai đoạn tiếp theo.

Phản ứng dây chuyền thường rất hay gặp trong thực tế: phản ứng cháy, phản ứng hạt nhân, cracking nhiệt dầu mỏ, phản ứng oxy hoá với O_3.

7.8.1. Các đặc điểm của phản ứng dây chuyền

Phản ứng dây chuyền có thể chia làm ba giai đoạn.

Ví dụ, xét phản ứng: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (a)

(i). Giai đoạn phát sinh dây chuyền (khơi mào)

Đây là giai đoạn tạo ra các tiểu phân hoạt động (gốc tự do, các nguyên tử,...).

- Trong phản ứng (a), Cl_2 dưới tác dụng của ánh sáng:

$$\frac{1}{2}Cl_2 + h\nu = Cl$$

- Hoặc nhờ sự có mặt của Na:

$$Cl_2 + Na = NaCl + Cl$$

Tác nhân khơi mào cho giai đoạn này có thể là: ánh sáng; hoá chất, nhiệt độ hoặc chất xúc tác.

(ii). Giai đoạn phát triển mạch

Trong giai đoạn này các tiểu phân hoạt động tác dụng vào các phân tử ban đầu để tạo ra sản phẩm phản ứng ổn định và một hoặc nhiều tiểu phân hoạt động mới. Ví dụ:

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

.....

Nếu trong một phản ứng nguyên tố, một tiểu phân hoạt động chỉ tạo ra một tiểu phân hoạt động mới thì chúng ta có phản ứng *dây chuyền không phân nhánh*, nếu sinh ra hai hoặc nhiều tiểu phân hoạt động mới thì có phản ứng *dây chuyền phân nhánh*.

Ví dụ: phản ứng $2H_2 + O_2 = H_2O$

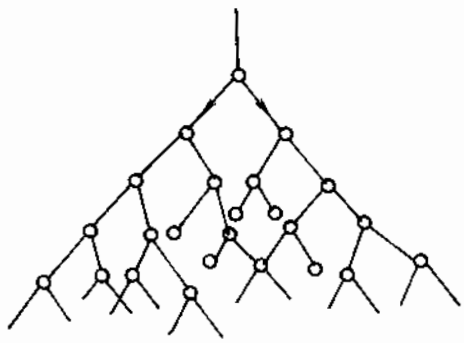
Nhờ tác dụng xúc tác của muội Pt mà các phân tử H_2 được hoạt hoá thành các nguyên tử H. Sau đó:

$$H + O_2 \rightarrow OH + O$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

$$O + H_2 \rightarrow OH + H \ ...$$

Chúng ta có thể hình dung sự phát triển mạnh mẽ của phản ứng dây chuyền phân nhánh như sơ đồ hình 7-12. Như vậy, với phản ứng dây chuyền phân nhánh, tốc độ phản ứng tăng rất nhanh, có khi đột ngột, nếu không có các biện pháp khống chế.



Hình 7-12. Sơ đồ phản ứng dây chuyền phân nhánh.

(iii). Giai đoạn ngắt mạch

Độ dài của mạch một phản ứng dây chuyền được tính bằng số phản ứng giai đoạn (mắt mạch) nối tiếp nhau. Về nguyên tắc, mạch sẽ kéo dài cho đến khi phản ứng hết các chất ban đầu. Song, do nhiều nguyên nhân khác nhau, các tiểu phân hoạt động bị mất hoạt tính (bị "chết"), và do đó làm cho mạch không phát triển được nữa (ngắt mạch).

Ví dụ, đối với phản ứng (a), giai đoạn ngắt mạch có thể là:

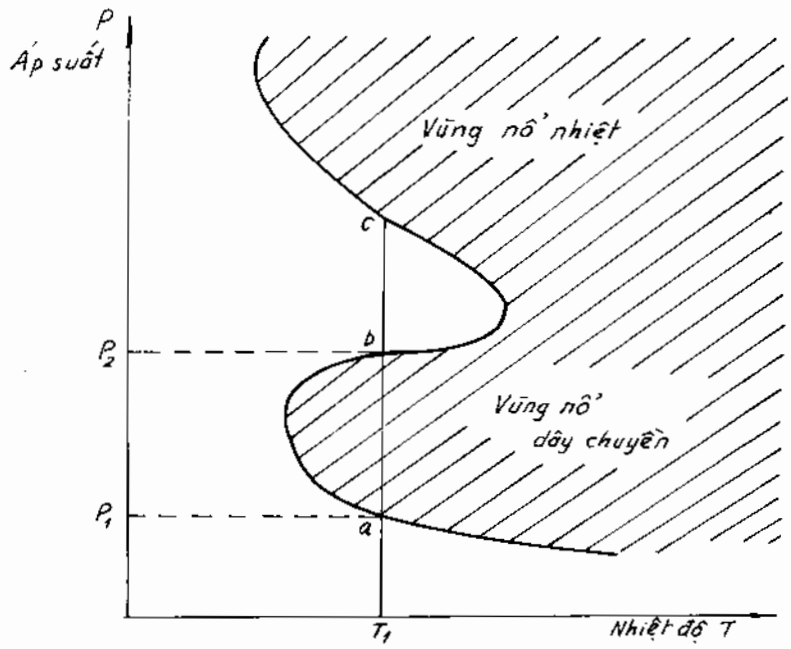
$$Cl + Cl + M = Cl_2 + M$$

$$H + Cl + M = HCl + M$$

$$H + H + M = H_2 + M$$

M là một tiểu phân thứ 3 nào đó (bụi, tạp chất, thành bình...). Khi có một va chạm ba giữa Cl, Cl và M, thì M sẽ tiếp thu năng lượng toả ra do tác dụng giữa Cl và Cl, làm cho Cl_2 trở về trạng thái bền, không bị phân ly tiếp.

7.8.2. Sự nổ dây chuyền và nổ nhiệt



Hình 7-13. Giới hạn của các miền nổ.

Trong khi nghiên cứu sự oxy hoá của hơi phospho *N. N. Xemenop* và *C. N. Hinshelwood* đã phát hiện một hiện tượng mới, đặc trưng cho phản ứng dây chuyền: đó là giới hạn nổ trên và giới hạn nổ

dưới. Hay nói một cách khác, trong một miền áp suất nào đó, phản ứng phát triển rất mạnh và gây nổ, còn trong miền áp suất thấp hơn hoặc cao hơn thì phản ứng lại phát triển ổn định.

Trong miền áp suất thấp (dưới P_1, hình 7-13), các tiểu phân hoạt động thường va chạm với thành bình và bị mất hoạt tính. Xác suất va chạm đó càng lớn nếu tỷ số giữa bề mặt thành bình và thể tích của bình càng lớn. Khi sự ngắt mạch không đủ lớn so với sự phát triển mạch thì tốc độ của phản ứng là hữu hạn và ổn định.

Khi tăng dần áp suất (lớn hơn P_1, hình 7-13), xác suất va chạm thành bình của các tiểu phân giảm, đến mức sự "sinh sôi" của các tiểu phân hoạt động quá lớn so với sự "tử vong", thì phản ứng trở nên "bùng nổ" (nổ). Bấy giờ, ta có giới hạn [illegible]. Giới hạn này ít phụ thuộc vào nhiệt độ mà phụ thuộc nhiều vào hình dáng bình (thí [illegible]

Tăng dần áp suất, đến giá trị [illegible] hạn giữa các phân tử khí trong [illegible] tích là rất lớn. Xác suất "tử vong" của các [illegible] động do va chạm ba với khí trơ, bụi,... rất lớn. Do đó, tốc độ phát triển mạch giảm đi và phản ứng dây chuyền lại trở về trạng thái ổn định.

Tại P_2 chúng ta có *giới hạn nổ trên* của một phản ứng dây chuyền.

Rõ ràng là, giới hạn này ít phụ thuộc vào hình dạng thiết bị mà phụ thuộc chủ yếu vào tạp chất, khí trơ, bụi,... và vào nhiệt độ (chuyển động nhiệt).

Cần phân biệt hai khái niệm *nổ dây chuyền* và *nổ nhiệt*. Nổ dây chuyền là do sự tăng vô cùng của các tiểu phân hoạt động. Nổ nhiệt xảy ra là do nhiệt phản ứng toả ra không kịp giải thoát, làm nhiệt độ tăng đột biến và làm cho tốc độ phản ứng (áp suất) tăng đột ngột mà gây nổ.

Trên hình 7-13 giới thiệu các vùng nổ: a - giới hạn nổ dưới (dây chuyền), b - giới hạn nổ trên (dây chuyền), c - giới hạn nổ nhiệt, bắt đầu từ đây, nhiệt độ là tác nhân làm tăng nhiệt độ phản ứng và gây nổ.

7.8.3. Cơ sở lý thuyết định lượng về phản ứng chuỗi

Phản ứng dây chuyền không phân nhánh

❖ Giả sử trong suốt quá trình luôn bảo đảm điều kiện: trong 1 đơn vị thời gian (giây), trong thể tích phản ứng xuất hiện n_0 tiểu phân hoạt động, τ: thời gian tồn tại (thời gian sống) của tiểu phân hoạt động, nghĩa là sau τ giây tiểu phân hoạt động sẽ chết hoặc sẽ sinh ra một tiểu phân hoạt động mới, α: xác xuất phát triển mạch, β: xác suất ngắt mạch, $\alpha + \beta = 1$.

Tại thời điểm t, hệ có n tiểu phân hoạt động thì tốc độ tăng số tiểu phân hoạt động là:

$$\frac{dn}{dt} = n_o - \frac{n.\beta}{\tau} \qquad (a)$$

$\frac{n.\beta}{\tau}$: số tiểu phân "chết" trong một đơn vị thời gian. Tích phân (a) ta sẽ có quan hệ n = f(t).

$$\int_o^n \frac{dn}{n_o - \frac{n.\beta}{\tau}} = \int_o^t dt$$

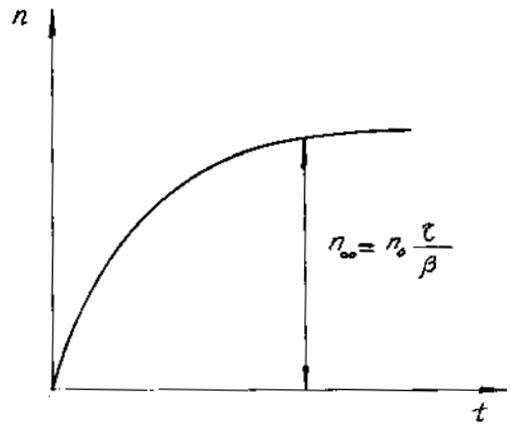
vì: $$d\left(n_o - \frac{n.\beta}{\tau}\right) = -\frac{\beta}{\tau}.dn$$

Do đó: $$\ln \frac{n_o}{n_o - \frac{n.\beta}{\tau}} = \frac{\beta}{\tau}.t$$

hoặc: $$\frac{n_o}{n_o - \frac{n.\beta}{\tau}} = e^{\frac{\beta.t}{\tau}}$$

$$n = \frac{n_o.\tau}{\beta}\left(1 - e^{-\frac{\beta.t}{\tau}}\right) \qquad (b)$$

Biểu diễn n = f(t) bằng đồ thị như trên hình 7-14.



Hình 7-14. Quan hệ n và t của phản ứng dây chuyền không phân nhánh.

Khi $t \to \infty$ phản ứng đi vào chế độ ổn định. lúc đó $n_\infty = n_o.\frac{\tau}{\beta}$ (c)

Khi đạt trạng thái ổn định thì $\frac{dn}{dt} = 0$

Tốc độ của phản ứng là:

$$v = \frac{n_\alpha}{\tau} = \frac{n_0}{\beta} \qquad (d)$$

Phản ứng dây chuyền phân nhánh

Trong phản ứng dây chuyền phân nhánh, một tiểu phân tham gia một giai đoạn cơ bản (mất mạch) tạo ra 2, 3,... tiểu phân hoạt động mới. Do sự phân nhánh nên tốc độ của phản ứng tăng nhanh hơn nhiều so với phản ứng không phân nhánh.

Nếu gọi δ là xác suất phân nhánh, thì tốc độ tăng số tiểu phân hoạt động là:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n.\beta}{\tau} + \frac{n.\delta}{\tau}$$

hoặc:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau}.(\beta - \delta)$$

Sau khi tích phân ta được:

$$n = \frac{n_0.\tau}{\beta - \delta}\left[1 - e^{\frac{1}{\tau}(\beta-\delta)}\right] \qquad (e)$$

• Nếu $\beta > \delta$, sau một thời gian nhất định ($t \to \infty$) phản ứng cũng trở nên ổn định với tốc độ $v = \frac{n_0}{\beta - \delta}$.

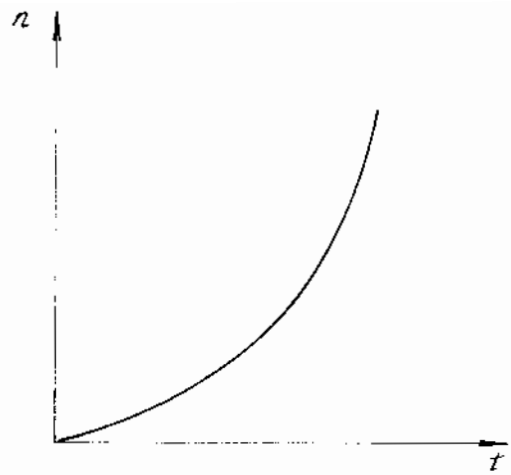
• Nếu $\delta > \beta$, tốc độ phản ứng tăng vô hạn theo thời gian.

Thực vậy, suy từ (e):

$$n = \frac{n_0.\tau}{\delta - \beta}\left[e^{\frac{t}{\tau}(\delta-\beta)} - 1\right]$$

Khi $t \to \infty$ thì $n \to \infty$.

Số tiểu phân hoạt động tăng vô hạn với thời gian theo hàm số mũ (hình 7-15), và do đó, phản ứng nhất định sẽ tiến vào vùng nổ. ❖



Hình 7-15. Quan hệ n và t trong trường hợp $\delta > \beta$.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Đối tượng nghiên cứu của động hoá học là gì? Điều khác nhau cơ bản giữa nhiệt động hoá học và động hoá học là gì?.

2. Định nghĩa tốc độ phản ứng. Cách xác định. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng cho phản ứng (bậc 1, bậc 2, song song, nối tiếp...).

3. Định nghĩa bậc và phân tử số của phản ứng. Ý nghĩa của chúng. Đơn vị đo của các hằng số tốc độ bậc không, bậc 1, bậc 2?

4. Trình bày các cách xác định bậc phản ứng.

5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Phương trình *Arrhenius*.

6. Năng lượng hoạt hoá: định nghĩa, ý nghĩa và cách xác định.

7. Trình bày nội dung cơ bản của thuyết va chạm hoạt động và phức chất hoạt động. Nhận xét về các căn cứ khoa học của mỗi thuyết.

8. Đặc điểm của phản ứng quang hoá? Phản ứng dây chuyền có phải là phản ứng quang hoá không?

9. Đặc điểm của phản ứng dây chuyền? Phân biệt sự nổ nhiệt và nổ dây chuyền.

Bài tập

1. Chu kỳ bán huỷ của phản ứng bậc một N_2O_5 ở 298K là 5,7h. Tính hằng số tốc độ và thời gian cần thiết để phân huỷ 75% N_2O_5 ban đầu.

Đáp số: $k = 0,12\ h^{-1}$; 11,4h.

2. Ở 283K hằng số tốc độ của phản ứng xà phòng hoá etyl axetat là $2,38\ N^{-1}.s^{-1}$. Tính thời gian cần thiết để xà phòng hoá 50% etyl axetat khi:

a/ 1 lít etyl axetat nồng độ 1/20N tác dụng với 1 lít NaOH 1/20N.

b/ 1 lít etyl axetat nồng độ 1/20N tác dụng với 1 lít NaOH 1/10N.

Đáp số: a/ 16,8 s

b/ 6,87 s

3. Sau 10 phút hai phản ứng bậc 1 và bậc 2 đều chuyển hoá hết 40%. Muốn chuyển hoá hết 60% chất đầu thì mỗi phản ứng mất bao nhiêu phút. Từ kết quả này so sánh tốc độ của phản ứng bậc 1 và bậc 2.

Đáp số: bậc 1: 17,9 phút.

bậc 2: 22,5 phút.

4. Phản ứng phân huỷ $(CH_2)O\text{-}CCl\text{-}CH_3$ trong etanol xảy ra theo bậc 1. Kết quả thực nghiệm như sau:

T, K	273	298	308	318
k, s^{-1}	$1,16.10^{-5}$	$3,19.10^{-4}$	$9,86.10^{-4}$	$2,92.10^{-3}$

Xác định năng lượng hoạt hoá và tính k_o.

Đáp số: E = 91124 J/mol

$k_o = 7,5.10^{12}.s^{-1}$

5. Ở 651K chu kỳ bán huỷ của phản ứng bậc 1 là 363 phút. Năng lượng hoạt hoá là 217360 J/mol. Tính thời gian cần thiết để chất đó bị phân huỷ hết 75% ở 723K.

Đáp số: 13,46 phút

6. Một phản ứng bậc một có năng lượng hoạt hoá là 140500 J/mol. Hằng số tốc độ k_o trong phương trình: $k = k_o.e^{-E/RT}$ là $5.10^{13}.s^{-1}$.

Ở nhiệt độ nào chu kỳ bán huỷ sẽ là:

a/ 1 phút

b/ 30 phút

Đáp số: a/ 196°C

b/ 89°C

7. Trong dung dịch axit yếu, H_2O_2 phản ứng với ion thiosunphat theo phương trình:

$$H_2O_2 + 2\ S_2O_3^{-2} + 2\ H^+ \rightarrow 2\ H_2O + S_4O_6^{-2}$$

Tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ H^+.

Nồng độ ban đầu của $[H_2O_2] = 0,0368$ M

Nồng độ ban đầu của $[S_2O_3^{-2}]$ = 0,0204 M

Ở 25°C, các kết quả thực nghiệm như sau:

T, phút	16	36	43
$[S_2O_3^{-2}] .10^3$	10,30	5,18	4,16

a/ Phản ứng là bậc mấy?

b/ Giá trị hằng số tốc độ phản ứng?

Đáp số: a/ bậc 2

b/ k = 1,92 $l.mol^{-1}.phút^{-1}$

CHƯƠNG 8
ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Phản ứng dị thể là phản ứng xảy ra giữa các chất thuộc các pha khác nhau.

Ví dụ như, sự cháy của các nhiên liệu rắn hoặc lỏng, sự khử các oxyt rắn bởi các khí, các phản ứng xúc tác chuyển hoá hydrocacbon...

Các phản ứng dị thể thường rất hay gặp trong tự nhiên cũng như trong công nghiệp, chúng có một tầm quan trọng đặc biệt nhất là, trong công nghiệp hoá học và luyện kim.

Như chúng ta đã biết, động học của các phản ứng đồng thể đã khá phức tạp. Nhưng động học các phản ứng dị thể lại còn phức tạp hơn. Bởi vì, trong trường hợp này phản ứng hoá học không xảy ra trong pha thể tích mà trên bề mặt tiếp xúc giữa các pha. Do đó, ngoài các tham số hoá học, thì các tham số vật lý liên quan đến sự *chuyển chất* có ảnh hưởng đặc biệt đến các quá trình dị thể.

8.1. SỰ KHUẾCH TÁN

Nói chung, một quá trình dị thể thường bao gồm nhiều giai đoạn, phản ứng xảy ra trên bề mặt phân cách pha thường bao gồm, ít nhất, 3 giai đoạn sau đây:

i) Vận chuyển các chất tham gia phản ứng đến bề mặt phân cách pha - đến vùng phản ứng (đưa oxy đến bề mặt than để thực hiện phản ứng cháy, đưa hydrocacbon đến bề mặt xúc tác axit rắn để thực hiện các phản ứng cracking, isome hoá,...).

ii) Phản ứng hoá học bề mặt xảy ra trên ranh giới phân cách pha.

iii) Vận chuyển các sản phẩm phản ứng ra khỏi vùng phản ứng.

Như vậy, tốc độ của một phản ứng dị thể phụ thuộc vào tốc độ của từng giai đoạn (hoá học, hoặc vận chuyển các chất). Tốc độ giai đoạn nào *chậm nhất* sẽ quyết định tốc độ chung của cả quá trình.

Do đó, trước hết, chúng ta khảo sát các định luật liên quan đến sự chuyển chất bằng *khuếch tán*.

8.1.1. Định luật Fick I

Khuếch tán là một quá trình chuyển chất trong không gian dẫn đến san bằng nồng độ trong toàn hệ.

Khuếch tán xảy ra một cách tự diễn biến khi có sự chênh lệch nồng độ. Dòng chất sẽ đi từ miền nồng độ cao đến miền nồng độ thấp. Động lực của khuếch tán là *gradient nồng độ*. Trong khuếch tán, chất di chuyển theo không gian và thời gian, do đó nồng độ của chất là hàm của toạ độ (x, y, z), và thời gian t:

$$C = f(x, y, z, t)$$

Nếu sự khuếch tán chỉ xảy ra theo một hướng x nào đó thì:

$$C = \varphi(x,t)$$

Tốc độ khuếch tán v_{kt} được định nghĩa là lượng chất chuyển qua một đơn vị thời gian, qua một đơn vị tiết diện khuếch tán.

$$\mathbf{v_{kt} = \frac{dn}{S.dt}}. \qquad (8\text{-}1)$$

trong đó: dn: lượng chất khuếch tán;

dt : khoảng thời gian khuếch tán;

S: tiết diện khuếch tán (vuông góc với hướng khuếch tán).

(8-1) đôi khi được gọi là dòng khuếch tán P.

Tốc độ khuếch tán phụ thuộc vào độ chênh lệch (gradient) nồng độ. Gradient càng lớn thì sự khuếch tán càng nhanh và càng thuận lợi. Do đó:

$$\mathbf{v_{kt} = P = \frac{dn}{S.dt} = -D.\frac{dC}{dx}} \qquad (8\text{-}2)$$

$\frac{dC}{dx}$: biến thiên nồng độ theo hướng khuếch tán x.

Để v_{kt} là một đại lượng dương, nên ta thêm dấu trừ trước $\frac{dC}{dx}$, vì theo hướng khuếch tán x, $dC < 0$. D: hệ số tỷ lệ, có tên là *hệ số khuếch tán*.

Khi $\frac{dC}{dx}=1$ thì $D = v_{kt}$, như vậy, D là vận tốc khuếch tán trong điều kiện gradient nồng độ bằng đơn vị.

Từ (8-2) có thể biết thứ nguyên của D là:

$$[D] = [L^2T^{-1}]$$

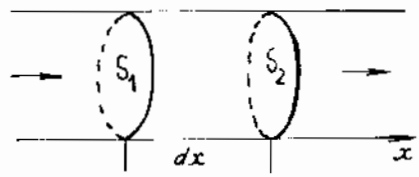
L, độ dài, T: thời gian (theo quy ước về thứ nguyên)

Do đó, đơn vị của D có thể là $\frac{cm^2}{s}$, $\frac{cm^2}{phút}$...

(8-2) là biểu thức toán của *định luật Fick I*.

8.1.2. Định luật Fick II

Định luật Fick II cho biết mối quan hệ giữa nồng độ, thời gian và khoảng cách khuếch tán.



Hình 8-1. Mô hình xây dựng định luật Fick II.

❖ Xét sự khuếch tán qua tiết diện $S_1 = S_2 = 1\ cm^2$ theo trục x. S_1 cách S_2 một khoảng dx (Hình 8-1) trong một đơn vị thời gian có một lượng chất P_1 qua S_1. Một phần của P_1 có thể lưu lại trong thể tích S_1dx và một phần P_2 ($P_2 < P$) đi qua S_2. Hiệu số dòng chất khuếch tán $P_1 - P_2$ được tích tụ trong một đơn vị thời gian trong thể tích S.dx = dx. Do đó, nồng độ trong thể tích dx biến thiên một đại lượng là dC. Lượng chất tăng lên trong thể tích dx sau thời gian dt bằng dx.dC. Trong một đơn vị thời gian, lượng chất tăng lên là $\frac{dx.dC}{dt}$, như vậy:

$$P_1 - P_2 = \frac{dC}{dt}.dx \qquad (a)$$

Mặt khác căn cứ vào (8-2) ta có:

$$P_1 - P_2 = -D.\frac{\partial}{\partial x}(C) + D.\frac{\partial}{\partial x}(C + \frac{dC}{dx}.dx)$$

$$= D.\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.dx \quad ❖ \qquad (b)$$

Từ (a) và (b) ta có:

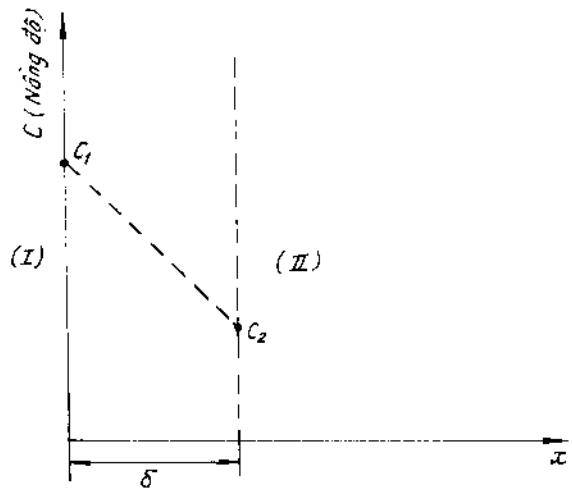
$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=a} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{x=a} \qquad (8\text{-}3)$$

x = a, a là khoảng cách khuếch tán.

(8-3) là biểu thức toán của định luật Fick II. Định luật đó phản ánh mối quan hệ về tốc độ biến thiên nồng độ $v_x = \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=a}$ trong lớp khuếch tán với gradient nồng độ $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=a}$.

8.1.3. Động học khuếch tán ổn định

Đó là trường hợp khi lượng chất khuếch tán đi vào nguyên tố thể tích dx (hình 8-1) đúng bằng lượng đi ra. Do đó, nồng độ của chất không biến đổi theo thời gian, nghĩa là $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=a} = 0$.



Hình 8-2. Mô hình khuếch tán từ pha I đến pha II.

Từ (8-3), ta có:

$$D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x}\right)_{x=a} = 0 \qquad (8\text{-}4)$$

$$\frac{dC}{dx} = A \qquad (a)$$

Hoặc: $dC = A.dx$

$$C = A.x + B \qquad (b)$$

Nếu có sự khuếch tán theo hướng x từ pha I đến pha II qua khoảng cách khuếch tán δ, ta có:

$C = C_1$ khi $x = 0$ tại t bất kỳ

$C = C_2$ khi $x = \delta$ tại t bất kỳ

Thì: $C_1 = B$

$$C = A.x + C_1 \qquad (c)$$

Và: $C_2 = A.\delta + C_1$

$$A = \frac{C_2 - C_1}{\delta} = \frac{dC}{dx}, \text{ thay A vào (c)}$$

$$C = \frac{C_2 - C_1}{\delta}.x + C_1 \qquad (8\text{-}5)$$

Từ (8-5) thấy rằng, trong chế độ dòng khuếch tán ổn định, tại bất kỳ thời điểm nào nồng độ của chất khuếch tán luôn là hàm tuyến tính với khoảng cách (như trên hình 8-2).

Trong trường hợp này, vận tốc khuếch tán được xác định:

$$v_{kt} = \frac{dn}{S.dt} = -D.\frac{dC}{dx} = D.\frac{C_1 - C_2}{\delta} \qquad (8\text{-}6)$$

8.2. ĐỘNG HỌC MỘT SỐ PHẢN ỨNG DỊ THỂ THƯỜNG GẶP

Phản ứng dị thể rất phức tạp và đa dạng. Nói chung, trong một hệ phản ứng dị thể luôn bao gồm các cặp pha (trạng thái vật lý): khí - rắn, lỏng - rắn, thậm chí đôi khi, tồn tại cả 3 pha khí - lỏng - rắn (hydro hoá dầu thực vật (lỏng) bằng xúc tác Raney nicken (rắn)).

Sau đây, chúng ta chỉ xét một số phản ứng dị thể thường gặp và cơ bản nhất để trên cơ sở đó hiểu được những quá trình dị thể phức tạp hơn.

8.2.1. Động học các phản ứng bề mặt

Trong thực tiễn, chúng ta thường hay gặp các phản ứng dị thể khí - rắn, lỏng - rắn. Pha rắn thường là các chất tham gia phản ứng (cacbon trong phản ứng cháy, oxyt trong phản ứng khử...) hoặc các chất xúc tác rắn (zeolit trong phản ứng cracking hydrocacbon,...). Khi các pha khí (lỏng) tiếp xúc với pha rắn trong trạng thái động (dòng khí hoặc lỏng chảy qua các hạt rắn), thì trên bề mặt rắn bao giờ cũng tồn tại một màng khí (lỏng) ổn định với độ dày δ. Sự chuyển chất qua màng đó luôn luôn tuân theo các định luật khuếch tán. Do đó, người ta gọi đó là *màng khuếch tán*. Phía bên

ngoài màng đó (trong pha thể tích) thì sự san bằng nồng độ có thể bằng các biện pháp cưỡng bức như khuấy trộn, đối lưu..., nên nồng độ trong pha thể tích (khí, lỏng) thường như nhau tại mọi điểm.

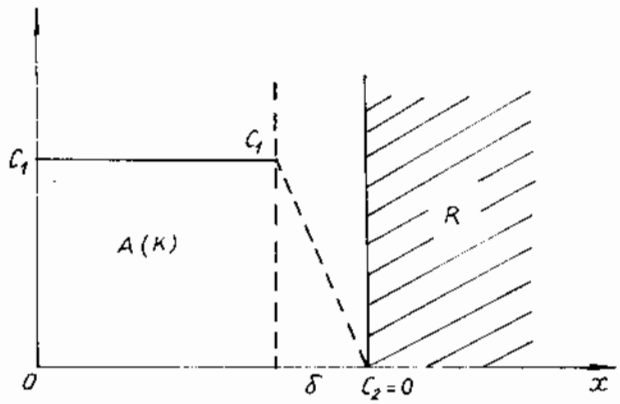
Bây giờ chúng ta xét một phản ứng xảy ra trên bề mặt pha rắn (R):

$$A_{(K)} + R \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad (a)$$

(i). Tốc độ khuếch tán (v_{kt}) rất nhỏ so với tốc độ phản ứng bề mặt (v_{pubm})

$$v_{kt} << v_{pubm}$$

Để thực hiện phản ứng, trước hết, chất A phải khuếch tán đến bề mặt R, sau đó mới xảy ra phản ứng bề mặt giữa A và R (hình 8-3).



Hình 8-3. Sơ đồ chuyển chất A đến bề mặt R.

Giả sử nồng độ của A trong pha khí là C_1, trên bề mặt của R, nồng độ của A là $C_2 = 0$, vì tốc độ khuếch tán (v_{kt}) << tốc độ phản ứng bề mặt v_{pubm}, nên chất A chuyển đến R bao nhiêu thì lập tức phản ứng hết bấy nhiêu. Do đó, tốc độ của phản ứng tổng cộng (v_{pu}) được quyết định bởi v_{kt}.

$$v_{pu} = v_{kt} = D.\frac{C_1 - C_2}{\delta} \qquad \text{mà } C_2 = 0$$

Nên: $$v_{pu} = \frac{D}{\delta}.C_1 = k.C_1 \qquad (b)$$

Như vậy, phản ứng (a) là phản ứng bậc 1. Vì $k = \frac{D}{\delta}$, nên thực chất k là một hằng số khuếch tán.

Khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng ta có:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln D}{dT} = \frac{E_{kt}}{R.T^2} \qquad (c)$$

Giá trị E thu được từ quan hệ *Arrhenius* (c) không phải là năng lượng hoạt hoá của phản ứng mà là năng lượng hoạt hoá của giai đoạn khuếch tán (E_{kt}). Giá trị E_{kt} thường nhỏ, ví dụ, trong dung dịch E_{kt} chỉ khoảng 2 - 7 kcal/mol. Hệ số biến đổi nhiệt của D chỉ là $\frac{D_{T+10}}{D} = 1 - 1.5$.

Do đó, khi nghiên cứu một phản ứng dị thể (khí - rắn, lỏng - rắn, ...) nếu thu được một giá trị năng lượng hoạt hoá nhỏ (< 7 kcal/mol) thì cần kiểm tra xem phản ứng có bị khống chế bởi khuếch tán hay không, chứ đừng vội kết luận về bản chất phản ứng bề mặt, về tâm hoạt động,...

(ii). Tốc độ khuếch tán (v_{kt}) xấp xỉ tốc độ phản ứng bề mặt (v_{pubm})

$$v_{kt} = v_{pubm}$$

Trong trường hợp này giá trị nồng độ C_2 của A trên bề mặt pha rắn R không bằng không: $C_2 \neq 0$.

Ta có tốc độ khuếch tán:

$$v_{kt} = \frac{D}{\delta}.(C_1 - C_2)$$

Đặt $\frac{D}{\delta} = k_{kt}$ (hằng số tốc độ khuếch tán)

Giả sử rằng, phản ứng hoá học bề mặt là phản ứng bậc 1, thì tốc độ phản ứng bề mặt (v_{pubm}) là:

$$-\frac{dC_2}{dt} = k.C_2$$

Dĩ nhiên rằng, xác định trực tiếp bằng thực nghiệm nồng độ C_2 là không thể.

Tốc độ chung của quá trình bằng tốc độ của từng giai đoạn riêng rẽ.

$$v_{pu} = -\frac{dC_1}{dt} = k_{kt}.(C_1 - C_2) = k_{pubm}.C_2 \qquad (d)$$

v_{pu} có thể xác định được bằng thực nghiệm theo sự biến đổi C_1 trong pha khí. Nồng độ C_2 trên bề mặt pha rắn không đo được trực tiếp, song có thể tính toán:

$$C_2 = \frac{k_{kt}.C_1}{k_{pubm} + k_{kt}} \quad (e)$$

thay (e) vào (d), ta được:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_{kt}.(C_1 - C_2) = k_{kt}.\left(C_1 - \frac{k_{kt}.C_1}{k_{kt} + k_{pubm}}\right)$$

$$= \frac{k_{kt}.k_{pubm}}{k_{kt} + k_{pubm}}.C_1 = k_{pu}.C_1$$

Hằng số k_{pu} có thể xác định bằng thực nghiệm. Hằng số đó bằng:

$$k_{pu} = \frac{k_{kt}.k_{pubm}}{k_{kt} + k_{pubm}} \quad (8\text{-}7)$$

Từ (8-7) có thể nhận thấy rằng:

$$\frac{1}{k_{pu}} = \frac{1}{k_{kt}} + \frac{1}{k_{pubm}}$$

Nếu ta gọi k là hằng số tốc độ, và bây giờ, nếu gọi 1/k là "trở lực" thì trong trường hợp $v_{kt} \approx v_{pubm}$, ta có:

Trở lực phản ứng chung bằng tổng trở lực của từng giai đoạn.

Sự cháy của than ($O_{2(K)} + C_{(r)} \rightarrow CO, CO_2$) ở nhiệt độ thấp hơn 1.100°C (bắt đầu từ 600 - 700°C) có động học phản ứng tuân theo quan hệ (8-7).

(iii). Tốc độ phản ứng bề mặt v_{pubm} rất nhỏ so với tốc độ khuếch tán (v_{kt})

$$v_{pubm} << v_{kt}$$

Tốc độ phản ứng chung được quyết định bởi tốc độ của phản ứng bề mặt:

$$v_{pu} = v_{pubm} = \frac{dx}{dt} = k_{pubm}.C_2$$

Vì v_{kt} rất lớn, nên ở bề mặt rắn nồng độ C_2 = const.

$$v_{pu} = k = \text{const} \quad (8\text{-}8)$$

Phản ứng là bậc không. Tốc độ phản ứng luôn là một đại lượng không đổi theo thời gian.

Trong trường hợp này nếu xác định năng lượng hoạt hoá theo quan hệ *Arrhenius* thì giá trị nhận được sẽ phản ánh bản chất của phản ứng bề mặt trên pha rắn.

Trên đây, nêu ra một ví dụ đơn giản nhất về phản ứng bề mặt. Tuy nhiên, vấn đề thực ra không đơn giản, vì các phản ứng bề mặt trong pha rắn xảy ra rất phức tạp. Chúng ta sẽ xét một số trường hợp hay gặp, liên quan đến các quá trình công nghiệp, nhất là, về xúc tác dị thể.

8.2.2. Các miền phản ứng

Như đã nêu ở trên, đối với phản ứng dị thể luôn luôn có mối quan hệ mật thiết giữa sự vận chuyển chất phản ứng đến bề mặt phản ứng. Chính vì vậy, trong nghiên cứu các phản ứng dị thể, phản ứng xúc tác dị thể người ta hay sử dụng thuật ngữ "*miền phản ứng*" để nói lên quan hệ giữa các tốc độ (hằng số tốc độ) của mỗi một giai đoạn (khuếch tán, hoá học) đối với tốc độ chung của quá trình.

(i). Miền động học

Đó là trường hợp khi tốc độ phản ứng thuần tuý hoá học là chậm nhất và nó quyết định tốc độ chung của toàn bộ phản ứng xúc tác dị thể (trường hợp (iii) của mục 8.2.1):

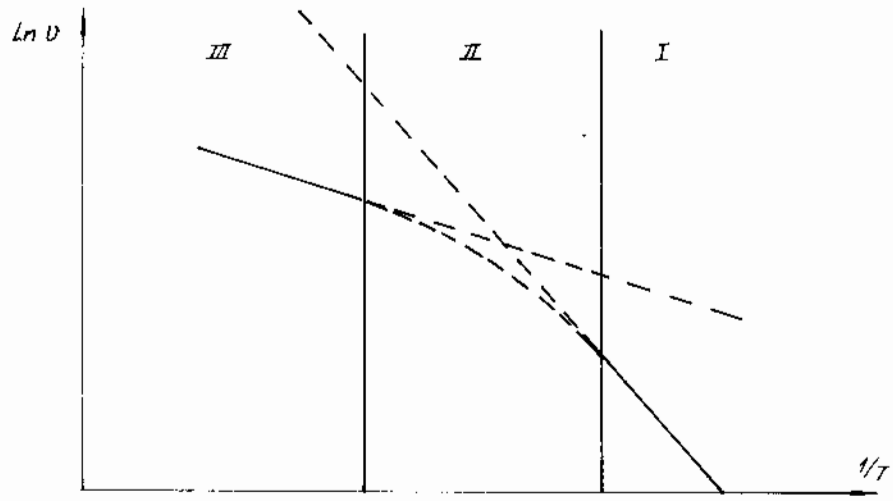
$$v_{p\text{ư}hm}(k_{p\text{ư}hm}) << v_{kt}(k_{kt})$$

(ii). Miền khuếch tán

Đó là trường hợp giai đoạn chậm nhất là khuếch tán (trường hợp (i) của 8.2.1)

$$v_{kt}(k_{kt}) << v_{p\text{ư}hm}(k_{p\text{ư}hm})$$

(iii). Miền quá độ



Hình 8-4. Quan hệ giữa lnv và 1/T trong các miền phản ứng:
I: *miền động học;* II: *miền quá độ;* III: *miền khuếch tán.*

Khi tốc độ khuếch tán và tốc độ phản ứng hoá học xấp xỉ nhau trường hợp (ii) của (8.2.1):

$$v_{kt}(k_{kt}) \approx v_{pubm}(k_{pubm})$$

Để xác định miền phản ứng chúng ta có thể có nhiều cách. Song, người ta thường hay dựa vào hệ số biến đổi nhiệt độ khác nhau của k_{kt} và k_{pubm} mà phân định miền phản ứng. Dựa vào sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng (v) vào nhiệt độ T (lnv - 1/T) có thể xét đoán miền phản ứng: trong *miền động học*, độ dốc của đường biểu diễn quan hệ *Arrhenius* lớn hơn độ dốc trong *miền khuếch tán* $\left(D \sim \sqrt{T}\right)$.

Hình 8-4 minh hoạ mối quan hệ lnv và 1/T trong các miền phản ứng khác nhau.

Nói chung, *miền động học* thường tồn tại ở các khoảng nhiệt độ thấp, nâng cao nhiệt độ, phản ứng sẽ tiến dần vào *miền quá độ* rồi đến *miền khuếch tán*.

8.2.3. Động học các phản ứng xúc tác

(i). Phản ứng xúc tác khí - rắn

Hầu hết các phản ứng được sử dụng trong công nghiệp hoá học đều là phản ứng xúc tác dị thể, trong đó, các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng thường ở trạng thái khí (hơi), còn các chất xúc tác ở trạng thái rắn.

Ví dụ như, các phản ứng cracking dầu mỏ, refocming, isome hoá các hydrocacbon... đều sử dụng chất xúc tác rắn zeolit (HY, HLaY, ZSM-5,...).

Bây giờ chúng ta xét một trường hợp đơn giản nhất: các phân tử chất A khuếch tán dễ dàng đến bề mặt chất xúc tác rắn (nghĩa là quá trình không bị cản trở bởi v_{kt}). Sau đó A bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Các phân tử bị hấp phụ đó ở trạng thái hoạt động, tham gia phản ứng để thành các sản phẩm.

$$A_{(K)} \xrightarrow[\text{Xúc tác rắn}]{} \text{Sản phẩm} \qquad \text{(a)}$$

Để thực hiện phản ứng, chất A phải được hấp phụ hoá học trên bề mặt xúc tác. Về nguyên tắc, sự hấp phụ này không được hình thành các liên kết quá yếu và quá mạnh giữa A và bề mặt xúc tác rắn, và tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ *Langmuir* đơn lớp (bảng 6-1, chương 6).

$$\theta_A = \frac{b_A.P_A}{1 + b_A.P_A}$$

trong đó: θ_A: phần bề mặt bị hấp phụ bởi chất A;

P_A: áp suất của A trong pha khí;

b_A: hằng số hấp phụ của A.

Vì tốc độ phản ứng bề mặt tỷ lệ với nồng độ chất A trên bề mặt xúc tác, hay nói cách khác, tỷ lệ với θ. Đối với phản ứng (a) ta có:

$$-\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm}.\theta_A = k_{pubm}.\frac{b_A.P_A}{1+b_A.P_A} \quad (b)$$

trong đó, k_{pubm}: hằng số tốc độ phản ứng bề mặt. Phân tích (b) ta thấy có thể có 2 trường hợp giới hạn như sau:

- Khi b_A hoặc P_A khá nhỏ, do đó $b_A.P_A$ rất nhỏ so với 1: $b_A.P_A << 1$ nên:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm}.b_A.P_A = k.P_A \quad (8\text{-}9)$$

với $k = k_{pubm}.b_A = const$

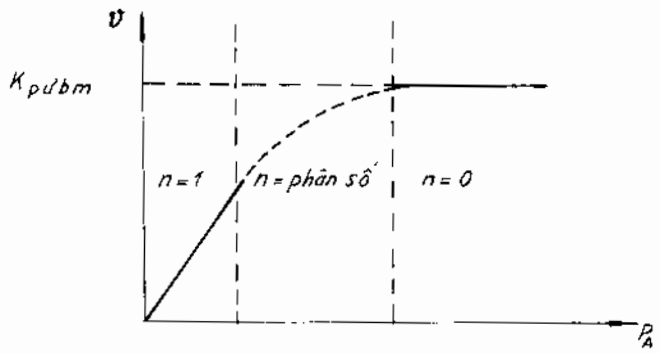
Như vậy, trong điều kiện đó (trong vùng θ_A nhỏ) phản ứng là bậc 1 đối với A.

- Khi b_A hoặc P_A khá lớn, sao cho $b_A.P_A$ rất lớn so với 1, $b_A.P_A >> 1$ thì $\theta \approx 1$.

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm} \quad (8\text{-}10)$$

Nghĩa là, khi θ_A khá lớn ($\theta_A \approx 1$, hấp phụ toàn phần) thì phản ứng là bậc không đối với A.

Nếu tiến hành xác định thực nghiệm bậc phản ứng trong một khoảng rộng của áp suất chất A thì chúng ta sẽ nhận được bậc 1 của phản ứng ở vùng áp suất thấp, bậc phân số ở vùng áp suất trung gian, và cuối cùng, bậc không ở vùng áp suất cao.



Hình 8-5. Sự biến đổi bậc phản ứng theo áp suất chất A.

Trong vùng phản ứng bậc không, năng lượng hoạt hoá xác định được bằng thực nghiệm chính là năng lượng hoạt hoá thực của phản ứng (E_{th}):

$$\frac{d\ln v}{dT} = -\frac{d\ln k_{p\text{-}bm}}{dT} = \frac{E_{th}}{R.T^2}$$

Thực vậy, chúng ta biết rằng trong phản ứng xúc tác dị thể bề mặt thì tốc độ phản ứng bằng:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm}.\theta_A$$

Nhiệt độ, đồng thời tác động lên cả 2 đại lượng k_{pubm} và θ_A.

k_{pubm} phụ thuộc nhiệt độ theo quan hệ *Arrhenius*.

θ_A: vì hấp phụ là một quá trình toả nhiệt, nên khi nhiệt độ tăng thì khả năng hấp phụ giảm, hay θ_A giảm và ngược lại.

Nhưng khi $\theta_A = 1$ thì tác động của nhiệt độ chỉ còn đối với k_{pubm}, do đó, bấy giờ, chúng ta xác định được năng lượng hoạt hoá thực của phản ứng (E_{th}).

Trong các miền khác (quá độ, khuếch tán, hấp phụ yếu...) năng lượng hoạt hoá thực nghiệm xác định được đều có giá trị khác với E_{th} và được gọi là năng lượng hoạt hoá biểu kiến (E_{bk}).

(ii). Phản ứng xúc tác lỏng - rắn

Nói chung, phản ứng xúc tác lỏng - rắn cũng được khảo sát tương tự như phản ứng khí - rắn. Song, trong trường hợp một chất tan trong pha lỏng được hấp phụ trên bề mặt rắn thì phương trình đẳng nhiệt hấp phụ thường hay được sử dụng nhất là phương trình đẳng nhiệt *Freundlich* (bảng 6-1, chương 6).

$$a_A = \frac{x_A}{m} = K.C_A^{1/n},$$

trong đó: a_A nồng độ bề mặt hợp chất tan A bị hấp phụ bởi một đơn vị khối

lượng chất xúc tác rắn;

x: lượng chất tan A bị hấp phụ;

m: khối lượng chất xúc tác;

C_A: nồng độ cân bằng của chất tan A trong dung dịch;

K và n: các hằng số *Freundlich*.

Tốc độ phản ứng bề mặt là:

$$v_{pu} = -\frac{dC_A}{dt} = k_{puhm}.a_A = k_{puhm}.K.C^{1-n} \qquad (8\text{-}11)$$

$$v_{pu} = k.C^{1-n}$$

với $k = k_{puhm}.K = const$

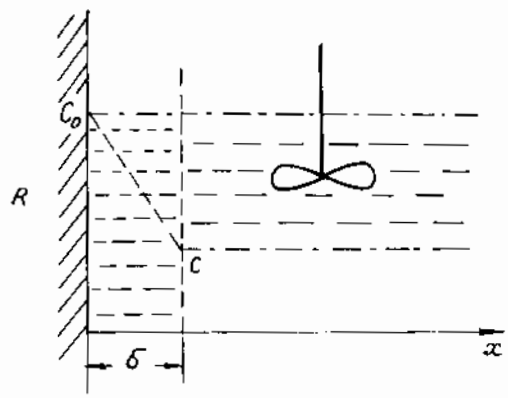
Như vậy trong phản ứng xúc tác lỏng - rắn, chỉ khi tốc độ khuếch tán khá nhỏ thì phản ứng sẽ là bậc 1 (như trường hợp (i) của 8.2.1). còn đại đa số trường hợp, phản ứng đều có bậc phân số đối với chất tan.

8.2.4. Động học quá trình hoà tan

Hoà tan là quá trình rất hay gặp trong thực tế: hoà tan đường, muối trong nước, hoà tan các kim loại trong môi trường axit,...

Hoà tan là một phản ứng hoá học bề mặt, dưới tác dụng của dung môi, các phân tử (nguyên tử, ion,...) của bề mặt rắn bị solvat hoá và tách khỏi mạng lưới cứng, tạo thành một dung dịch bão hoà bề mặt, với nồng độ C_o (nồng độ bão hoà).

Vì tốc độ khuếch tán từ bề mặt rắn qua màng khuếch tán "δ" thường chậm hơn giai đoạn solvat hoá, do đó trên bề mặt rắn luôn luôn bão hoà chất tan (C_o).



Hình 8-6. Sơ đồ hoà tan chất rắn R.

Do đó, động học quá trình hoà tan rắn vào lỏng thực chất là động học quá trình khuếch tán với nồng độ ban đầu là C_o, nồng độ cuối là C và hướng khuếch tán là từ bề mặt rắn đến pha lỏng (hình 8-6). Theo (8-6) tốc độ của quá trình là:

$$v_{kt} = \frac{D}{\delta}.(C_o - C) \qquad (a)$$

Để tăng tốc độ hoà tan, người ta thường tăng nhiệt độ để tăng giá trị của D, khuấy mạnh để làm "mỏng" chiều dày lớp khuếch tán δ, khuấy càng mạnh thì δ càng nhỏ, mặt khác, khuấy làm tăng quá trình chuyển chất trong pha thể tích, bảo đảm (C_o - C) luôn có giá trị tối ưu.

Bằng xác định thực nghiệm người ta có thể xác định được giá trị $\frac{dC}{dt}$ (biến thiên nồng độ trong pha thể tích theo thời gian) mà:

$$v_{kt} = \frac{dn}{S.dt} = \frac{V}{S}.\frac{dC}{dt} \qquad (b)$$

kết hợp (a) và (b): $$\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V}.v_{kt} = \frac{D.S}{\delta V}.(C_o - C)$$

Phân ly biến số: $$\frac{dC}{C_o - C} = k_{ht}.dt$$

với $k_{ht} = \frac{D.S}{\delta V}$.

Sau khi tích phân ta được phương trình động học của quá trình hoà tan:

$$k_{ht} = \frac{1}{t}.\ln\frac{C_o}{C_o - C} \qquad (c)$$

(c) có dạng tương tự như phương trình động học của phản ứng bậc nhất một chiều.

8.2.5. Động học quá trình kết tinh

Kết tinh là một quá trình dị thể rất phổ biến trong thiên nhiên và trong thực tiễn công nghệ.

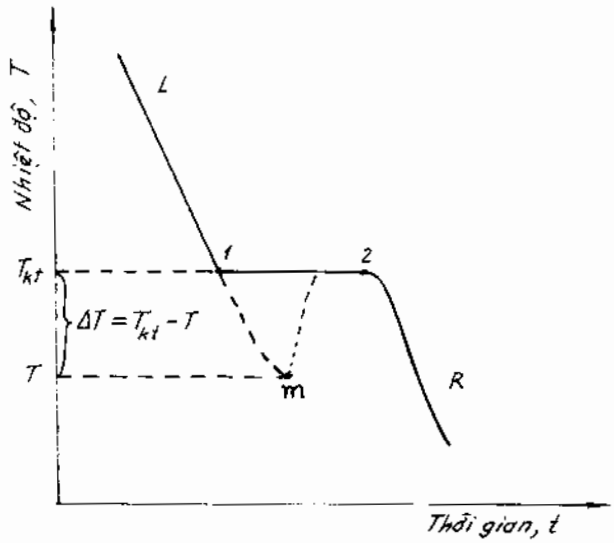
Đối với lĩnh vực xúc tác hấp phụ, kết tinh được ứng dụng một cách hiệu quả để tổng hợp các vật liệu có cấu trúc mao quản nhỏ: các vật liệu zeolit (A, X, Y, ZSM-5...), các vật liệu tương tự zeolit: AlPO, SAPO... và các vật liệu M41S (vật liệu mao quản trung bình)...

Cho đến nay, người ta đã biết rõ một số quy luật cơ bản xảy ra trong quá trình kết tinh. Song, cũng còn rất nhiều vấn đề cần phải được tiếp tục nghiên cứu, nhất là vấn đề có mặt của các pha lạ trong chất lỏng kết tinh.

(i). Khảo sát định tính

Kết tinh là quá trình hình thành các tinh thể rắn từ một pha lỏng. Đó là một quá trình chuyển pha: lỏng ⇋ rắn, với sự xuất hiện một pha mới (rắn) từ trong lòng một pha lỏng.

Về nguyên tắc (quy tắc pha *Gibbs* (4-3)) thì khi làm lạnh một chất lỏng nguyên chất đến nhiệt độ kết tinh T_{kt} thì bắt đầu kết tinh pha rắn, từ đó nhiệt độ kết tinh được giữ nguyên cho đến khi quá trình kết tinh kết thúc (pha lỏng chuyển hoàn toàn thành rắn): đường L12R, hình 8-7.



Hình 8-7. Biến thiên nhiệt độ trong quá trình kết tinh.

$C = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, khi P = const

Nhưng trong thực tế, khi nhiệt độ hạ đến T_{kt}, sự kết tinh vẫn chưa bắt đầu (hình 8-7). Mãi đến nhiệt độ T, mới bắt đầu xuất hiện các mầm (nhân) tinh thể vô cùng bé. Sau đó, các mầm tinh thể bắt đầu lớn lên (quá trình kết tinh toả nhiệt), do đó nhiệt độ tăng dần lên đến T_{kt}. Tại đó, quá trình kết tinh ổn định, tạo ra các tinh thể có kích thước ứng với điều kiện cân bằng: đường1.1m2R. hình 8-7.$\Delta T = T_{kt} - T$: được gọi là độ quá lạnh hoặc độ quá bão hoà.

Như vậy, kết tinh bao gồm hai giai đoạn:

- Giai đoạn tạo mầm (nhân) tinh thể, gắn liền với điều kiện quá lạnh (hoặc quá bão hoà).

- Giai đoạn phát triển mầm (nhân) thành tinh thể lớn.

Quan hệ giữa tốc độ hai giai đoạn đó ảnh hưởng rất lớn đến số lượng và kích thước tinh thể được hình thành.

❖ ***Khảo sát định lượng****

Theo lý thuyết về động học kết tinh, việc xuất hiện mầm pha mới cần phải tốn một công tạo mầm (tạo ra bề mặt mới). Nồng độ của mầm được xác định:

$$C_m = B.e^{-\frac{A_m}{RT}} \qquad (a)$$

với, B: hằng số;

A_m: công tạo mầm;

Như vậy, tại một nhiệt độ nhất định công A_m càng nhỏ thì nồng độ mầm càng lớn và ngược lại.

Nếu gọi v_m là *tốc độ tạo mầm*, nghĩa là số lượng mầm hình thành trong một đơn vị thời gian thì v_m nhất định tỷ lệ với C_m và tốc độ chuyển chất (khuếch tán) trong pha lỏng để tạo mầm, $v_m = k v_{kt} C_m$

$$v_{kt} = k_{kt}.e^{-\frac{E_{kt}}{RT}}$$

với: E_{kt}: năng lượng hoạt hoá của sự chuyển chất;

k_{kt}: hằng số tốc độ chuyển chất;

Do đó: $$v_m = k_m.e^{-\frac{E_{kt}}{RT}}.e^{-\frac{A_m}{RT}} \qquad (b)$$

với k_m: hằng số ($k.k_{kt}.B$).

Đối với mầm lập phương, công A_m được xác định:

$$A_m = -\frac{B.\sigma^3}{T.(\Delta T)^2} \qquad (c)$$

với: $$B = \frac{32}{R}\left(\frac{M}{\rho}\right)^2.\frac{T_{kt}^2}{Q_{kt}^2}$$

ở đây: σ: sức căng bề mặt;

ΔT: T_{kt} - T = độ quá bão hoà;

ρ: khối lượng riêng;

M: khối lượng phân tử;

T_{kt}: nhiệt độ kết tinh;

---

* Lý thuyết của quá trình kết tinh được đề ra đầu tiên bởi Gibbs. J. W và Volmer M. và Frenkel A. I.

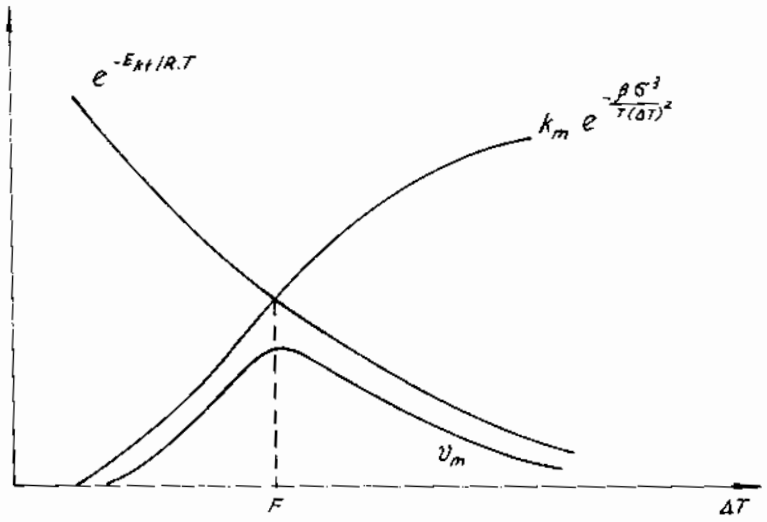
Q_{kt}: nhiệt kết tinh.

Như vậy, B phụ thuộc vào bản chất của chất kết tinh.

Từ (b) và (c), ta có:

$$v_m = k_m . e^{\frac{-E_{kt}}{RT}} . e^{\frac{-B\sigma^2}{T(\Delta T)^2}} \qquad (8\text{-}12)$$

Khi giảm nhiệt độ, thì thừa số $e^{\frac{-E_{kt}}{RT}}$ giảm nhanh theo nhiệt độ, còn thừa số, $k_m . e^{\frac{-B\sigma^2}{T(\Delta T)^2}}$ tăng khi nhiệt độ giảm (hình 8-8).



Hình 8-8. Quan hệ của v_m và các thừa số của v_m (8-12) với ΔT.

Từ hình (8-8) nhận thấy rằng, V_m tăng trong độ quá lạnh (độ quá bão hoà) nhỏ, trước điểm F là do thừa số $e^{\frac{-B\sigma^2}{T(\Delta T)^2}}$ tang nhanh khi nhiệt độ giảm. Thừa số đó mang ý nghĩa *xác suất tạo mầm*.Xác suất đó tăng khi độ quá lạnh (độ quá bão hoà) tăng.

Nếu tiếp tục tăng độ quá lạnh (độ quá bão hoà) sau điểm F, thì v_m không tăng nữa mà giảm vì ở nhiệt độ quá thấp, độ nhớt của hệ khá lớn, và độ linh động (khả năng khuếch tán) của chất giảm (thể hiện ở thừa số $e^{\frac{E_{kt}}{RT}}$ nhỏ).

Lưu ý rằng, một số chất có cấu trúc phân tử phức tạp không thể kết tinh, vì độ linh động của nó rất kém (khuếch tán khó khan, E_{kt} lớn) do đó khi làm lạnh, chất lỏng chuyển từ pha lỏng đến trạng thái "thuỷ tinh" rắn.

Như đã nói ở trên, sau khi xuất hiện, mầm được phát triển thành tinh thể lớn.

Sự phát triển đó được thực hiện bằng cách tạo ra những đơn vị tinh thể hai chiều, "lắp ghép" lên các mặt của mầm tinh thể ba chiều sơ cấp.

Tương tự như trường hợp (8-12), chúng ta có tốc độ của giai đoạn phát triển mầm:

$$v_{ptm} = C.e^{-L/R.T}.e^{-B\alpha^2/T.\Delta T} \qquad (8\text{-}13)$$

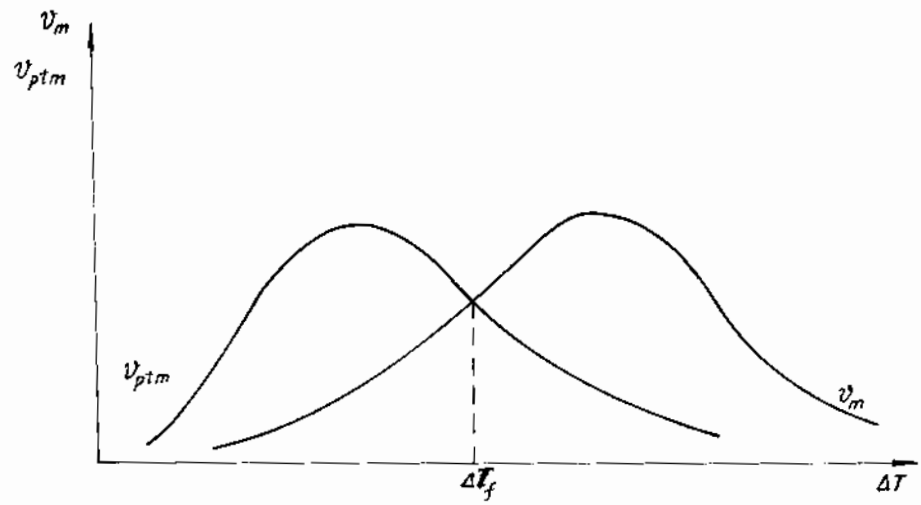
với: L: năng lượng hoạt hoá chuyển chất để phát triển mầm;

C và B: các hằng số;

α: sức căng bề mặt trên các mặt hai chiều.

Phương trình (8-13) nêu lên quan hệ giữa vận tốc phát triển mầm với độ quá lạnh (độ quá bão hoà), tương tự như phương trình (8-12).

Tuy nhiên, ảnh hưởng của ΔT đến tốc độ tạo mầm mạnh hơn so với tốc độ phát triển mầm. Điều đó thể hiện ở chỗ, ΔT trong (8-12) có mũ bình phương, còn ΔT trong (8-13) có mũ bậc một. Vì thế cực đại của v_m chuyển về phía ΔT lớn hơn (Hình 8-9). ❖



Hình 8-9. Sự phụ thuộc của tốc độ giai đoạn tạo mầm (v_m) và tốc độ giai đoạn phát triển mầm (v_{ptm}) vào ΔT.

Từ hình 8-9 có thể nhận xét rằng:

1. Khi độ quá bão hoà nhỏ (trước ΔT_1): tốc độ tạo mầm (v_m) nhỏ hơn tốc độ phát triển mầm (v_{pm}): $v_m < v_{pm}$.

   Do đó, số lượng mầm tinh thể được tạo ra ít nên kích thước tinh thể lớn.

2. Khi độ quá bão hoà lớn (sau ΔT), tốc độ phát triển mầm (v_{pm}) nhỏ hơn tốc độ tạo mầm v_m): $v_{pm} < v_m$. Do đó, lượng mầm tinh thể được tạo ra rất nhiều và các tinh thể có kích thước nhỏ.

Ngoài ra, động học quá trình kết tinh còn bị ảnh hưởng rất lớn bởi các tạp chất không tan hoặc hoà tan trong pha lỏng.

3. Khi có mặt các *mầm lạ* (tạp chất không tan) thì sự xuất hiện mầm tinh thể dễ dàng hơn trên các mầm lạ, nhất là giữa mầm lạ và mầm kết tinh có cấu trúc tương tự nhau.

   Nhờ có mầm lạ mà sự kết tinh xảy ra ở độ quá bão hoà nhỏ hơn.

4. Sự có mặt của các chất tan có thể làm thay đổi sức căng bề mặt giữa pha lỏng và pha rắn và giữa pha rắn - pha rắn (giữa các mầm 2 chiều), do đó có thể dẫn đến thay đổi v_m và v_{pm}, làm thay đổi kích thước tinh thể được hình thành.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa về sự khuếch tán. Viết biểu thức toán và nêu rõ ý nghĩa của định luật *Fick* I và II.
2. Đặc điểm của các phản ứng dị thể. Định nghĩa về miền phản ứng.
3. Nêu rõ quan hệ giữa hằng số vận tốc khuếch tán (k_k) và hằng số tốc độ phản ứng bề mặt (k_{atm}) trong một phản ứng dị thể.
4. Trình bày sự biến đổi của bậc phản ứng xúc tác khí - rắn, khi áp suất của chất tham gia phản ứng thay đổi. Trong điều kiện nào thì chúng ta có thể xác định được năng lượng hoạt hoá thực?
5. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến tốc độ hoà tan một chất rắn vào pha lỏng.
6. Sự kết tinh bao gồm mấy giai đoạn? Quan hệ giữa tốc độ các giai đoạn dẫn đến các hệ quả gì ?
7. Nêu rõ và giải thích vai trò của các tạp chất hoà tan và không tan trong quá trình kết tinh.

Bài tập

1. Tốc độ hoà tan của $CaSO_4$ trong nước ở 298K nhận được như sau:

Thời gian t, h	0	0,083	0,167	0,200
Nồng độ $CaSO_4$ trong nước, g/l	0,08	0,548	0,984	1,132

Thể tích pha lỏng 1 lít, nồng độ bão hoà của $CaSO_4$ ở 298K bằng 2,094 g/l. Bề mặt của mẫu $CaSO_4$ là 31,55 cm^2. Chiều dày lớp khuếch tán $\delta = 5.10^{-6}$m. Hãy xác định hệ số khuếch tán.

Đáp số: $k = 3,6\ h^{-1}$

$D = 5,7.10^{-2} cm^2/h$

2. Tốc độ hoà tan của một mẫu đá hoa cương trong axit HCl 1N bằng 0,091 mdlg/l.s ứng với khoảng thời gian làm cho nồng độ của axit giảm đi 1/4 so với nồng độ ban đầu. Để giảm nồng độ axit thêm 1/4 nữa thì cần một thời gian là bao nhiêu?

Đáp số: 39 phút 32 s.

2. Một ống nghiệm đựng nước được đặt trong một phòng rất khô ($P^o_{H_2O} \approx 0$) ở 293K. Nước sẽ bay hơi. Mực nước được giữ nguyên không thay đổi. Trong ống nghiệm hoàn toàn không có đối lưu. Tiết diện ống nghiệm là $S = 0,05\ m^2$. Áp suất hơi bão hoà của nước $P^o_{H_2O} = 0,023$atm. Tính hệ

số khuếch tán của hơi nước vào không khí, nếu khoảng cách từ mặt thoáng đến miệng ống là 1,85 cm và sau 87,5 h lượng nước bay hơi $1,94.10^{-3}$mol. Tính hệ số khuếch tán D.

Đáp số: D = 0,24 cm^2/s

3. Rượu etylic bay hơi trong môi trường hydro, có hệ số khuếch tán ở T = 303K là 0,4673 cm^2/s, ở T = 323K là 0,5465 cm^2/s.

Xác định hệ số khuếch tán của etylic ở T = 313K.

Đáp số: D = 0,5067 cm^2/s.

CHƯƠNG 9
XÚC TÁC

9.1. KHÁI NIỆM CHUNG

Sự xúc tác: đó là hiện tượng gia tăng tốc độ của phản ứng nhờ tác dụng của một chất xúc tác.

Chất xúc tác: là chất làm biến đổi tốc độ phản ứng bằng cách tham gia vào các giai đoạn phản ứng trung gian, và do đó, sau phản ứng lượng và bản chất hoá học của chất xúc tác không bị biến đổi.

Chất xúc tác làm *tăng* tốc độ phản ứng được gọi là *chất xúc tác dương*, làm *giảm* tốc độ phản ứng được gọi là *chất xúc tác âm*. Song, ngày nay thuật ngữ *xúc tác* hầu như chỉ để biểu thị một hiệu ứng gia tăng tốc độ phản ứng. Nếu sự xúc tác xảy ra giữa chất xúc tác cùng pha với các chất tham gia phản ứng thì đó là *xúc tác đồng thể*, ngược lại là *xúc tác dị thể*.

Các phản ứng xúc tác đóng vai trò rất quan trọng trong cuộc sống của chúng ta. Hầu hết các phản ứng sinh hoá tạo ra trong cơ thể con người, các phản ứng kiểm soát sự hoạt động của bộ não và của các cơ quan khác của cơ thể sống đều là các phản ứng xúc tác. Quang hợp là một phản ứng xúc tác quan trọng đối với thế giới thực vật. Hầu hết các quá trình xảy ra trong công nghiệp hoá học đều là phản ứng xúc tác, đặc biệt, trong công nghiệp lọc hoá dầu.

Nếu kể từ năm 1835, lần đầu tiên *Berzelius* đưa ra khái niệm và định nghĩa xúc tác, thì xúc tác có một lịch sử gần hai thế kỷ.

Song chỉ bắt đầu từ nửa cuối thế kỷ 19, xúc tác mới có ứng dụng công nghiệp.

Ngày nay, xúc tác đem lại rất nhiều lợi nhuận cho công nghiệp hoá học, do đó người ta thường cho rằng chất xúc tác là *vật liệu chiến lược*.

Trong phản ứng, chất xúc tác tồn tại dưới dạng *hợp chất trung gian xúc tác đặc biệt*. Hợp chất trung gian xúc tác có đặc điểm:

i). rất kém bền, thời gian sống rất ngắn, không tồn tại trong dung dịch mà chỉ được tạo thành trong quá trình xúc tác.

ii). là các hợp chất bề mặt, không tồn tại thành một pha độc lập, tính chất của chúng rất khác với các hợp chất tồn tại trong pha thể tích.

Đôi khi người ta phát hiện trực tiếp các hợp chất trung gian, ví dụ bằng phương pháp phổ, thì các hợp chất đó không phải là các *hợp chất trung gian xúc tác*.

Tuy nhiên trên cơ sở các hợp chất đó có thể suy ra, phán đoán về cấu hình của hợp chất trung gian xúc tác.

Sơ đồ một phản ứng xúc tác được viết như sau:

$$A + K \rightarrow AK \quad (a)$$

$$AK + B \rightarrow C + D + K \quad (b)$$

$$A + B \rightarrow C + D \quad (c)$$

trong đó : A và B: các chất đầu;

C và D: các sản phẩm phản ứng;

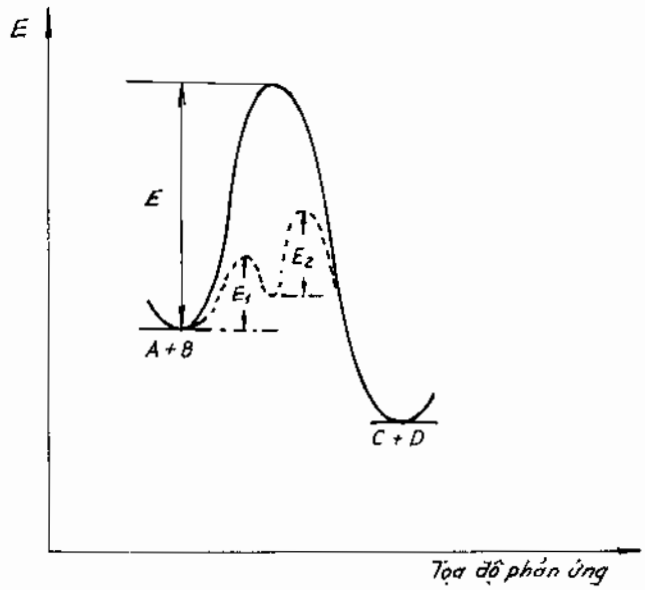
K: chất xúc tác.

Phản ứng (a) và (b) xảy ra với tốc độ rất nhanh so với phản ứng trực tiếp giữa A và B không có xúc tác (phản ứng (c)).

Sở dĩ phản ứng (a) và (b) có tốc độ lớn là do năng lượng hoạt hoá tạo ra AK và phân huỷ AK đều nhỏ hơn rất nhiều so với năng lượng hoạt hoá của phản ứng (c) (xem hình 9-1).

Từ hình 9-1, thấy rằng, phản ứng (c) có năng lượng hoạt hoá E lớn hơn năng lượng hoạt hoá E_1, E_2 của các giai đoạn (a) và (b). Giả sử $E_2 > E_1$ thì tốc độ phản ứng xúc tác được quyết định bởi giai đoạn đó:

$$k_2 = k_{o2}.e^{-\frac{E_2}{RT}}$$



Hình 9-1. Đường đậm: phản ứng không xúc tác.

Đường chấm chấm: phản ứng có xúc tác.

Hằng số tốc độ của phản ứng không xúc tác:

$$k = k_o.e^{-E_{R.T}}$$

Giả sử $k_o = k_{o,2}$ thì sự tăng tốc độ phản ứng có xúc tác và không xúc tác là:

$$\frac{k_2}{k} = e^{(E-E_2)_{R.T}} \qquad (d)$$

Nếu E_2 càng nhỏ hơn E thì tỷ số ($\frac{k_2}{k}$) càng lớn.

Chất xúc tác càng hoạt động thì tốc độ của phản ứng (a) và (b) càng nhanh, K lại "quay vòng" được càng nhiều trong chu trình xúc tác. Do đó, trong phản ứng xúc tác, *lượng chất xúc tác không lớn* (phần trăm) so với lượng chất phản ứng. Ví dụ, một hạt bạch kim rất nhỏ (kích thước ~ 10^{-8} - 10^{-5}m) trong một giây có thể phân huỷ 100.000 phân tử H_2O_2.

Chất xúc tác chỉ có khả năng làm tăng tốc độ phản ứng, chứ không làm thay đổi bản chất nhiệt động của phản ứng, nghĩa là nếu một phản ứng có $\Delta G_{pu} > 0$ thì không có bất kỳ một chất xúc tác nào có thể làm cho phản ứng xảy ra.

Hiện nay, chưa có một lý thuyết duy nhất về xúc tác để giải thích mọi quy luật hoạt động của các xúc tác khác nhau. Vì vậy, người ta chưa hiểu hết được các quy luật hình thành của các hợp

chất trung gian xúc tác. Do vậy, nhiều lý thuyết xúc tác khác nhau được đề ra nhằm đáp ứng cho từng dạng xúc tác khác nhau.

9.2. XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

9.2.1. Động học các phản ứng xúc tác đồng thể

Phương pháp thiết lập các phương trình động học của phản ứng xúc tác đồng thể, về nguyên tắc, không khác với phản ứng không xúc tác. Tuy nhiên, khác với phản ứng không xúc tác, trong phương trình động học có thể không đưa vào nồng độ tất cả các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ, tốc độ phản ứng giữa axeton và iot không phụ thuộc vào nồng độ của iot, mà phụ thuộc vào nồng độ của axeton và của ion H^+ (chất xúc tác).

$$CH_3COCH_3 + HI \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

$$-\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = k.[CH_3COCH_3].[H^+]$$

Sở dĩ như thế là vì, giai đoạn chậm nhất của phản ứng tổng cộng là giai đoạn enol hoá xeton xảy ra dưới tác dụng của các ion H^+.

$$CH_3COCH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-C(OH)=CH_2$$

Giai đoạn tác dụng giữa enol và iot xảy ra nhanh:

$$CH_3-C(OH)=CH_2 + I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I + H^+ + I^-$$

Trong các phản ứng xúc tác đồng thể, tốc độ phản ứng luôn tỷ lệ với nồng độ chất xúc tác. Ví dụ, phản ứng thuỷ phân đường sacarozơ (sac):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} 2\ C_6H_{12}O_6$$

$$-\frac{dC_{sac}}{dt} = k.C_{sac}.C_{H^+}$$

Xét phản ứng tổng quát:

$$A + B + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (ABK)^* \xrightarrow{k_3} \text{Sản phẩm} + K \qquad (a)$$

Giả sử có hai chất A và B tác dụng với nhau khi có mặt chất xúc tác K. Giữa A, B và K tạo ra một phức chất hoạt động $(ABK)^*$. Sau đó $(ABK)^*$ phân huỷ thành các sản phẩm và hoàn nguyên lại chất xúc tác K.

Theo lý thuyết phức chất hoạt động (mục 7.6.2) thì giữa các chất đầu và phức chất hoạt động luôn tồn tại cân bằng, do đó:

$$k_1.[A].[B].\{[K] - [ABK]^*\} = k_2.[ABK]^* \qquad (b)$$

trong đó: $[A],[B],[ABK]^*$ tương ứng với nồng độ của A,B và ABK^*.

[K] nồng độ của chất xúc tác ở trạng thái tự do.

Từ (b) ta có:

$$[ABK]^* = \frac{k_1[A][B][K]}{k_2 + k_1[A][B]}$$

Do đó, tốc độ của phản ứng tổng cộng:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3.[ABK]^* = \frac{k_3 k_1[A][B]}{k_2 + k_1[A][B]}.[K] \qquad (9\text{-}1)$$

Phân tích (9-1) ta nhận thấy:

- Nếu $k_1 >> k_2$ thì $k_1[A][B] >> k_2$, do đó:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \approx k_3.[K] \qquad (9\text{-}2)$$

Phản ứng bậc 1 đối với chất xúc tác.

- Nếu $k_2 >> k_1[A][B]$ thì (9-1) trở thành:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3.k_1}{k_2}.[A].[B].[K] \qquad (9\text{-}3)$$

Từ (9-1) đến (9-3), trong mọi trường hợp chúng ta đều thấy tốc độ của phản ứng xúc tác đồng thể đều phụ thuộc vào nồng độ của chất xúc tác.

Kết luận đó hoàn toàn được xác nhận bằng thực nghiệm.

9.2.2. Xúc tác axit - bazơ

Ion H^+ và ion OH^- có thể xúc tác cho nhiều phản ứng, đặc biệt cho các phản ứng thuỷ phân. Vì thế xúc tác axit - bazơ là một trong các dạng xúc tác phổ biến trong dung dịch.

Theo thuyết axit - bazơ của Brönsted : axit là các chất cho proton, bazơ là các chất nhận proton. Giữa bazơ và axit trong dung dịch luôn có một cân bằng:

$$B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^- \qquad (a)$$

ở đây: BH^+ là các axit liên hợp của bazơ B;

A^- là bazơ liên hợp của HA.

Trong một phản ứng xúc tác axit - bazơ, giữa chất xúc tác (axit hoặc bazơ) và chất phản ứng luôn xảy ra phản ứng proton hoá, nghĩa là, proton được chuyển từ chất xúc tác axit đến các chất phản ứng. Proton là tác nhân mạnh nhận cặp electron nên có thể làm phân bố lại và làm yếu năng lượng liên kết của các chất phản ứng, do đó, làm tăng khả năng phản ứng của chúng.

Trong phản ứng (a), nếu xem HA là xúc tác thì chất phản ứng là một bazơ. BH^+ được xem như hợp chất trung gian, và sau đó, BH^+ sẽ được chuyển hoá tiếp tục thành các sản phẩm phản ứng. Như vậy, nồng độ C_{BH^+} là một thông số quan trọng đối với tốc độ phản ứng xúc tác axit - bazơ.

Từ (a), chúng ta có thể xác định được C_{BH^+} :

$$C_{BH^+} = \frac{K.h_o}{1 + K.h_o}.C_{B_o} \qquad (9\text{-}4)$$

trong đó: C_{B_o} : nồng độ ban đầu của bazơ (chất phản ứng);

K: hằng số cân bằng của phản ứng (a);

$$h_o = a_{H^+}.\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}},$$

với, a_{H^+} : hoạt độ của proton;

γ_B : hệ số hoạt độ của chất phản ứng;

γ_{BH^+} : hệ số hoạt độ của BH^+.

Bây giờ chúng ta xét một trường hợp đơn giản nhất của phản ứng xúc tác axit:

$$B \xrightarrow[HA]{} C + D$$

Phản ứng phân huỷ B thành các sản phẩm C, D dưới tác dụng xúc tác HA diễn ra nhiều giai đoạn:

a/ Proton hoá B bằng xúc tác HA xảy ra với tốc độ nhanh:

$$B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

Theo (9-4), ta có:

$$C_{BH^+} = \frac{K.h_o}{1 + K.h_o}.C_{B_o}$$

b/ Giai đoạn BH^+ thành CH^+, D xảy ra với tốc độ chậm, quyết định tốc độ chung của phản ứng:

$$BH^+ \rightarrow CH^+ + D$$

$$v = k.C_{BH^+} = k.\frac{K.h_o}{1 + K.h_o}.C_{B_o}$$

với k: hằng số tốc độ.

Nếu $K.h_o << 1$, nghĩa là tương ứng với trường hợp khả năng proton hoá yếu của chất tham gia phản ứng và nồng độ xúc tác nhỏ. Ta có:

$$v = k.K.h_o.C_{B_o}$$

và:
$$k_{th} = k.K.h_o \qquad (9\text{-}5)$$

Phản ứng là bậc không.

(9-5) được gọi là hệ thức *Hammett*. Hệ thức này được xác nhận bằng thực nghiệm đối với nhiều phản ứng: phân huỷ axit focmic bởi xúc tác H_2SO_4 (85- 90%), thuỷ phân etyl axetat bởi xúc tác axit HCl, thuỷ phân đường sacarozơ bởi các axit $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3, v.v...

c/ Giai đoạn cuối cùng là khử proton của sản phẩm. Giai đoạn này xảy ra rất nhanh và không ảnh hưởng gì đến tốc độ phản ứng chung:

$$CH^+ + A^- \rightarrow C + HA$$

Trên đây, trình bày các cơ sở lý thuyết của xúc tác axit - bazơ nhằm nói rõ vai trò quan trọng của quá trình proton hoá. Tốc độ phản ứng xúc tác axit - bazơ luôn tuỳ thuộc vào bản chất của chất xúc tác, chất phản ứng và tốc độ của từng giai đoạn cơ bản trong quá trình xúc tác.

Trong trường hợp chất xúc tác là các bazơ, chúng ta cũng có thể có được những kết quả tương tự. Bấy giờ, chất phản ứng là một axit liên hợp và tốc độ phản ứng được quyết định bởi giai đoạn tách proton.

9.2.3. Hiệu ứng muối - ảnh hưởng của lực ion đến tốc độ phản ứng

❖ Nhiều khi người ta nhận thấy rằng tốc độ các phản ứng xảy ra trong dung dịch nước cũng bị ảnh hưởng bởi nồng độ và bản chất của các muối có mặt trong dung dịch. Song, sự tăng tốc độ phản ứng do muối không có bản chất xúc tác, mà do ảnh hưởng của lực ion đến hằng số tốc độ phản ứng. Nên người ta gọi đó là *hiệu ứng muối*.

Thực vậy, nếu xét một phản ứng:

$$A + B \rightleftharpoons AB^{\cdot} \rightarrow \text{sản phẩm} \qquad (a)$$

Theo lý thuyết phức chất hoạt động (7-47), hằng số tốc độ phản ứng là:

$$k = k_C \cdot \frac{C_{AB^{\cdot}}}{C_A \cdot C_B} \qquad (b)$$

$$\text{với } k_C = \frac{k.T}{h}$$

Theo nhiệt động học thì:

$$K_a^* = \frac{a_{AB^{\cdot}}}{a_A \cdot a_B} = \frac{C_{AB^{\cdot}}}{C_A \cdot C_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^{\cdot}}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \qquad (c)$$

Với a: hoạt độ, c: nồng độ, γ: hệ số hoạt độ:

$$k = k_C \cdot K_a^* \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB^{\cdot}}} \qquad (d)$$

$$k = k_o \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB^{\cdot}}}$$

với: $k_o = k_C \cdot K_a^*$

Trong dung dịch vô cùng loãng các $\gamma = 1$ với $k = k_o$.

Trong các dung dịch thực, nói chung $k \neq k_o$

Theo lý thuyết điện ly thì γ luôn phụ thuộc vào lực ion theo hệ thức:

$$\gamma = e^{-A z^2 \sqrt{I}} \cdot e^{BI}$$

ở đây, A: hằng số, đối với dung dịch nước ở 298K $\approx$ 0,51;

z: số điện tích của ion;

β: hằng số (tỷ lệ nghịch với bán kính ion);

I: lực ion.

Lực ion được định nghĩa (xem mục 10.3.1):

$$I = 0,5.\sum C_i.z_i^2 ,$$

trong đó, z: số điện tích ion;

C_i: nồng độ ion i (ion/l)

Nếu A và B là những tiểu phân mang điện (z_A, z_B) thì:

$$A^{z_B} + B^{z_B} \rightarrow AB^{*(z_A+z_B)} \rightarrow \text{Sản phẩm}$$

Thì: $$k = k_o.e^{-0,51.[z_A^2+z_B^2-(z_A+z_B)^2].\sqrt{I}}.e^{(\beta_A+\beta_B-\beta_{AB^*}).I}$$

$$= k_o.e^{1,02.z_A.z_B.\sqrt{I}}.e^{(\beta_A+\beta_B-\beta_{AB^*}).I}$$

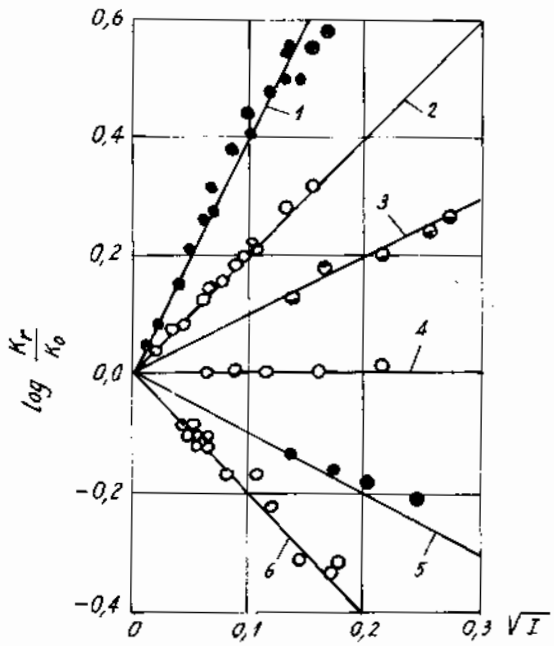
Hoặc: $$\ln k = \ln k_o + 1,02.z_A.z_B.\sqrt{I} + (\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*}).I \qquad (9\text{-}8)$$

Từ (9-8) có thể nhận thấy rằng, nếu tương tác giữa các tiểu phân tích điện là yếu thì tổng $(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})$ có giá trị rất nhỏ, do đó (9-8) trở thành:

$$\ln k = \ln k_o + 1,02.z_A.z_B.\sqrt{I} \qquad (g)$$

Như vậy, lnk là hàm bậc nhất của $\sqrt{I}$.

Kết luận này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm (xem hình 9-2): ❖



Hình 9-2. Sự phụ thuộc $\log\frac{k}{k_o}$ vào $\sqrt{I}$ của một số phản ứng:

1- $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$; 2- $S_2O_8^{2-} + I^-$;

3- $ON{=}N{-}COO{-}C_2H_5^- + OH^-$; 4- $CH_3COOC_2H_5 + OH^-$;

5- $H_2O_2 + H^+ + OH^-$; 6- $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$.

9.3. XÚC TÁC DỊ THỂ

9.3.1. Đặc điểm của xúc tác dị thể

- Phản ứng xúc tác *xảy ra trên bề mặt phân chia pha* là đặc điểm của các quá trình xúc tác dị thể. Trong phản ứng dị thể thông thường, chất rắn có thể là một trong các tác nhân phản ứng, còn trong xúc tác dị thể, chất rắn thường là pha hoạt động xúc tác.

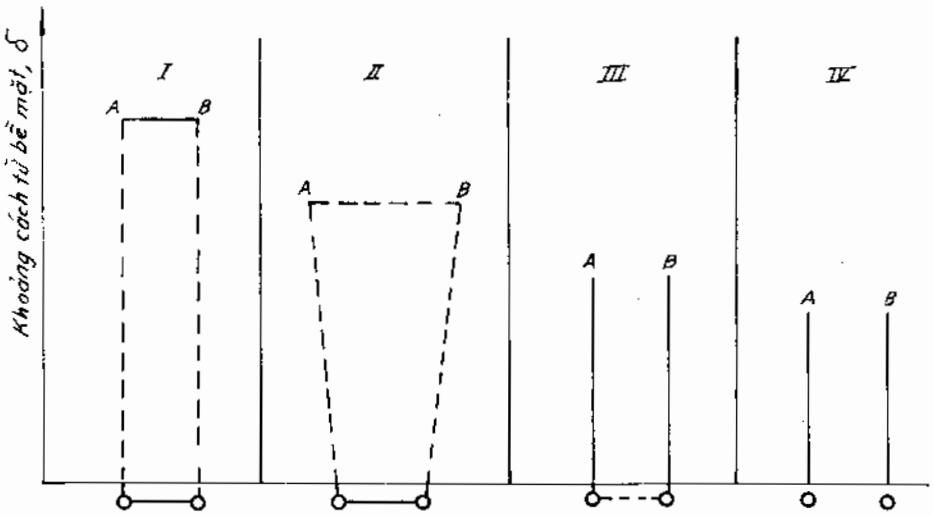
- Như bất kỳ một phản ứng dị thể nào, phản ứng xúc tác dị thể gồm *nhiều giai đoạn* vật lý và hoá học nối tiếp nhau. Do đó, tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng mà tốc độ của phản ứng chung sẽ được quyết định bởi giai đoạn chuyển chất (khuếch tán) hoặc giai đoạn xúc tác bề mặt (xem mục 8.2.2 và 8.2.3).

- *Chất xúc tác rắn có rất nhiều dạng*: kim loại (kim loại bột, các kim loại trên chất mang, hợp kim xốp,...), các oxyt (vô định hình hay tinh thể, oxyt axit hoặc oxyt bazơ, cấu trúc đặc khít hay có cấu trúc mao quản, dẫn điện, bán dẫn hay cách điện,...), các zeolit,... Do đó, xét về phương diện bản chất tâm hoạt động xúc tác, các hợp chất trung gian bề mặt, thì xúc tác dị thể là một lĩnh vực khoa học hết sức phức tạp. Vì thế, hiện nay không có một lý thuyết

duy nhất về xúc tác dị thể để giải thích mọi hành vi xúc tác, để tiên đoán , lựa chọn và để điều chế chất xúc tác tốt cho các phản ứng hoá học.

- *Hấp phụ* là một giai đoạn quan trọng trong xúc tác dị thể. Người ta cho rằng, các chất lỏng hoặc khí phải được hấp phụ trên bề mặt rắn thì mới có thể dẫn đến các hoạt động xúc tác.

Có thể hình dung rằng, bề mặt pha rắn có thể hấp phụ các phần tử khí theo các kiểu sau đây (Hình 9-3):



Hình 9-3. Sơ đồ về các kiểu liên kết hấp phụ.
A —— B: phân tử AB trong pha khí
o——o: tiểu phân bề mặt

- ***Miền I***: đó là miền *hấp phụ vật lý*, hay là hấp phụ *Van der Waals*. Trong miền này, năng lượng tương tác giữa bề mặt và chất hấp phụ rất nhỏ (cỡ 1kcal/mol), hợp chất bề mặt được tạo ra rất kém bền vững, các phân tử bị hấp phụ không bị biến dạng liên kết. Trong miền này, không thể xảy ra các biến đổi xúc tác.

- ***Miền II***: đó là miền *hấp phụ hoá học*. Trong miền này, các phân tử khí liên kết với bề mặt mạnh hơn. Sự hấp phụ đòi hỏi một năng lượng hoạt hoá để thắng lực đẩy giữa các đám mây electron của phân tử khí với nguyên tử bề mặt. Phân tử khí bị biến dạng và khoảng cách liên kết tăng lên. Năng lượng hoạt hoá hấp phụ hóa học có cỡ năng lượng hoạt hoá của một phản ứng hoá học.

Sự hấp phụ hoá học tạo ra một hợp chất bề mặt *không quá yếu và không quá bền* là điều kiện tiên quyết để tiến tới thực hiện các biến đổi xúc tác.

Đây là *miền xúc tác* tương ứng với lý thuyết đa vị của *Balandin* (1929), sẽ được xét sau đây.

- ***Miền III***: đó là miền giới hạn của hấp phụ hoá học. Trong miền này, có sự tạo ra các nguyên tử hoặc các gốc do đứt liên kết trong phân tử chất bị hấp phụ.

  Đây là miền xúc tác đại diện cho lý thuyết xúc tác electron của *Roginski - Vonkensten* và lý thuyết gốc của *Xemenop - Voevotski*.

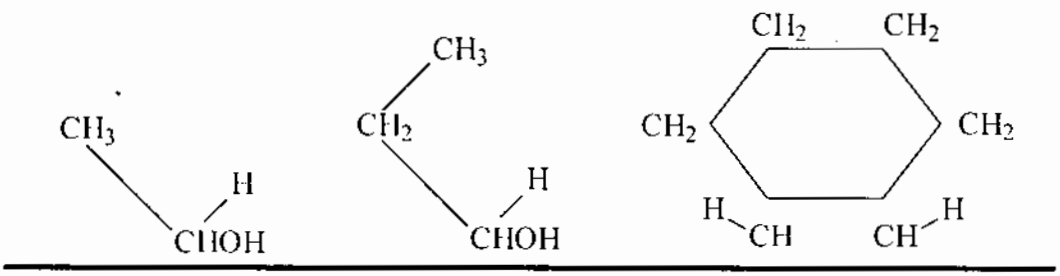
- ***Miền IV***: miền hình thành các pha thể tích của các hợp chất giữa chất khí và chất xúc tác. Miền này không có ý nghĩa trong xúc tác.

Như đã nói ở trên, chưa có một lý thuyết tổng quát về xúc tác dị thể. Song, các lý thuyết áp dụng riêng cho từng loại xúc tác cũng đã mang lại rất nhiều ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Vì thế sau đây chúng ta khảo sát một số lý thuyết cơ bản.

9.3.2. Thuyết xúc tác đa vị

Thuyết này do *Balandin A. A.* đề ra năm 1929. Theo thuyết đa vị, xúc tác là một hiện tượng hoá học. Lực hoá học chỉ tác động trong một khoảng cách rất ngắn. Do đó, thuyết *Balandin* cho rằng chỉ có những nguyên tử của phân tử nằm trực tiếp trên bề mặt xúc tác mới tham gia các biến đổi xúc tác.

Ví dụ, trong phản ứng dehydro hoá các rượu, xảy ra sự cắt hai liên kết của cùng một nhóm CHOH nằm trên bề mặt (Hình 9-4):

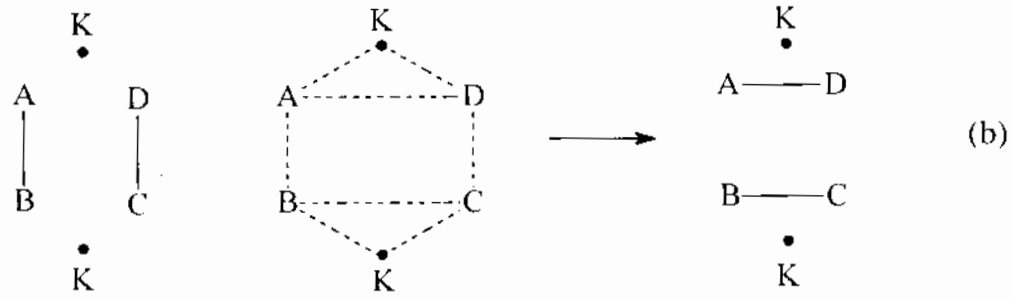


Hình 9-4. Sơ đồ minh hoạ cắt liên kết theo thuyết đa vị.

Khi dehydro hoá xyclohexan, phải có hai nhóm — CH_2 — nằm trên bề mặt xúc tác tham gia phản ứng. Như vậy, các nguyên tử của xúc tác và của các chất tham gia phản ứng tạo ra một phức trung gian, trong đó các liên kết ban đầu bị biến dạng, yếu đi và đứt ra để hình thành một hợp chất trung gian "xúc tác - nguyên tử phản ứng", hay gọi là "phức đa vị".

Quá trình xảy ra như sơ đồ sau:

$$AB + CD \rightarrow AD + BC \qquad (a)$$



(b)

trong đó: K: nguyên tử xúc tác;

AB, CD: chất phản ứng;

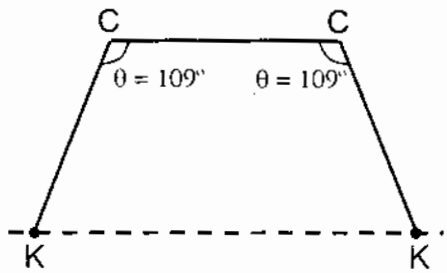
AD, BC: sản phẩm phản ứng.

Để hình thành "phức đa vị" thì các nguyên tử trong phức phải liên kết với nhau: các liên kết giữa các nguyên tử phản ứng và giữa các nguyên tử phản ứng với các nguyên tử xúc tác *không được quá yếu và quá bền*. Vì tính chất của liên kết phụ thuộc vào bản chất hoá học của các nguyên tử và khoảng cách giữa chúng, nên sự hình thành "phức đa vị" được quyết định bởi hai yếu tố: tương ứng năng lượng và tương ứng hình học.

(i). Quy tắc tương ứng hình học

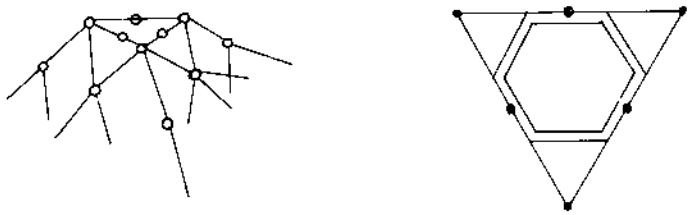
Để hình thành phức đa vị *phải có sự tương ứng giữa các khoảng cách của các nguyên tử và các yếu tố đối xứng của các phân tử tham gia phản ứng và của bề mặt chất xúc tác.*

Ví dụ, đối với "phức lưỡng vị", khi hấp phụ etylen từ hai tâm xúc tác, thì góc θ (hình 9-5) đòi hỏi phải bằng 109°. Nếu liên kết C — C bằng 1,54Å thì khoảng cách giữa K — K phải bằng 2,27Å. Khoảng cách Ni — Ni trong mạng lưới tinh thể bằng 2,48Å, nghĩa là xấp xỉ với khoảng cách yêu cầu ở trên, do đó, niken là kim loại tốt cho phản ứng dehydro hoá của etylen. Kết luận đã được thực nghiệm xác nhận.



Hình 9-5. Sơ đồ hấp phụ etylen trên hai tâm xúc tác, C:cacbon, K: tâm xúc tác.

Ngoài cơ chế "lưỡng vị", người ta cũng hay gặp cơ chế "tam vị", "lục vị". Sơ đồ "phức lục vị" giữa benzen và bề mặt mạng bát diện của bạch kim được hình dung như sau (Hình 9-6):



Hình 9-6. Sơ đồ tương ứng hình học của benzen và các nguyên tử bạch kim trên một mạng tinh thể.

(ii). Quy tắc tương ứng năng lượng

Theo *Balandin*, giai đoạn chậm trong xúc tác dị thể là hấp phụ các chất đầu hoặc khử hấp phụ các sản phẩm cuối. Hay nói một cách khác, năng lượng hoạt hoá phản ứng xúc tác bề mặt phụ thuộc vào năng lượng hấp phụ hoặc khử hấp phụ.

Xét phản ứng:

$$AB + CD \rightarrow AD + BC \qquad (a)$$

Để thực hiện phản ứng, các liên kết A — B, C — D bị cắt để hình thành các liên kết mới A — K, B — K, C — K, D — K.

Do đó, nhiệt hấp phụ E_{hp} bằng:

$$E_{hp} = - Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK} - Q_{CD} + Q_{CK} + Q_{DK}, \qquad (c)$$

trong đó, K: tâm xúc tác; Q: nhiệt biến đổi liên kết (-: đứt liên kết, +: liên kết hình thành (xem sơ đồ b mục 9.3.2).

Tương tự, ta có nhiệt khử hấp phụ E_{khp} bằng:

$$E_{khp} = Q_{AD} - Q_{AK} - Q_{DK} + Q_{BC} - Q_{BK} - Q_{CK} \qquad (d)$$

Nếu gọi nhiệt phản ứng (a) là u:

$$u = - Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC} \qquad (e)$$

Gọi tổng năng lượng của các liên kết bị đứt và được hình thành là s:

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC} \quad (g)$$

Gọi tổng năng lượng liên kết của các nguyên tử chất phản ứng và tâm xúc tác là q:

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} \quad (h)$$

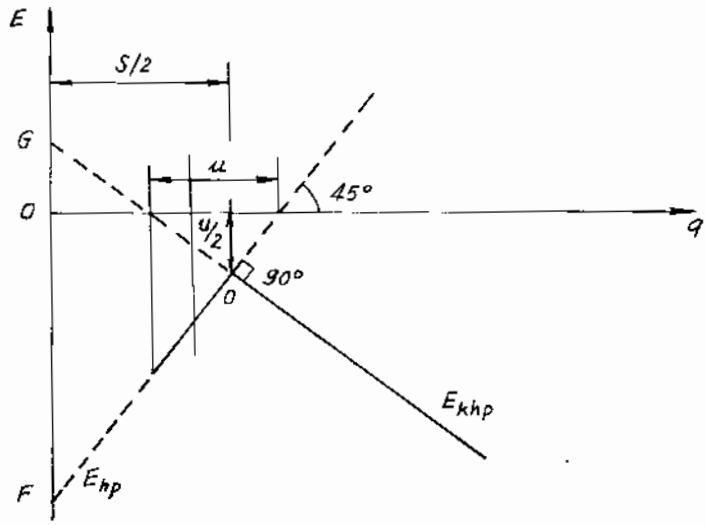
q còn được gọi là *thế hấp phụ*.

Từ các biểu thức (d) - (h), ta có:

$$E_{hp} = q - \frac{s}{2} + \frac{u}{2} \quad (i)$$

$$E_{khp} = -q + \frac{s}{2} + \frac{u}{2} \quad (k)$$

Biểu diễn (i) và (k) bằng đồ thị (Hình 9-7)



Hình 9-7. Quan hệ E - q trong phản ứng thu nhiệt:

——— : ứng với các phản ứng thực tế;

- - - - - - : ứng với các điều kiện không thể xảy ra phản ứng.

Khi q = 0, từ (c) ta có: $E_{hp} = - Q_{AB} - Q_{CD}$.

Tại F ($- Q_{AB} - Q_{CD}$) vẽ đường thẳng cắt trục hoành một góc 45°. Ta có đường: $E_{hp} = q - \frac{s}{2} + \frac{u}{2}$.

Tương tự, ta vẽ được đường $E_{khp} = -q + \frac{s}{2} + \frac{u}{2}$.

Theo lý thuyết đa vị, thì một trong các giai đoạn chậm nhất là hấp phụ hoặc khử hấp phụ, do đó, năng lượng hoạt hoá của phản ứng "phức đa vị" thường là một đại lượng nhỏ hơn E_{hp} hoặc E_{khp}.

Theo *Balandin* thì:

$$\left.\begin{aligned} E &\approx -\frac{3}{4}E_{hp} \\ \text{hoặc } E &\approx -\frac{3}{4}E_{khp} \end{aligned}\right\} \qquad (9\text{-}8)$$

Từ hình 9-7 thấy rằng, điểm cắt của hai đường E_{hp} và E_{khp} của một phản ứng thu nhiệt tương ứng với năng lượng hoạt hoá của phản ứng là nhỏ nhất. Lựa chọn chất xúc tác sao cho có thế hấp phụ tương ứng với điểm 0 sẽ cho tốc độ phản ứng lớn nhất.

Điều kiện tối ưu là: $E = \frac{u}{2}$, $q = \frac{s}{2}$ (9-9)

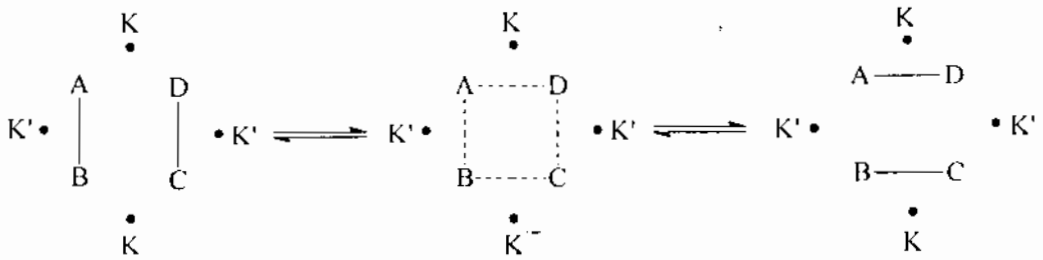
Bên trái điểm 0, nhiệt hấp phụ lớn hơn nhiệt khử hấp phụ nên hấp phụ là giai đoạn chậm - quyết định tốc độ phản ứng; bên phải điểm 0, thì mọi quan hệ đều ngược lại.

Như vậy nhờ quy tắc tương ứng năng lượng mà chúng ta có thể lựa chọn xúc tác để có năng lượng hoạt hoá tối ưu, hoặc cải thiện xúc tác bằng cách biến đổi bản chất hoá học (thành phần hoá học) trong khi điều chế xúc tác.

Thuyết đa vị đã đưa ra các kết luận khá phù hợp với thực nghiệm. Song, thuyết này cũng có các nhược điểm:

i) Việc chấp nhận "phức đa vị" nói chung mâu thuẫn với nguyên lý cân bằng vi mô, nghĩa là, hai phản ứng thuận và nghịch phải đi qua cùng một trạng thái trung gian.

Ví dụ, xét phản ứng:



Phản ứng thuận xảy ra từ các tâm KK, còn phản ứng nghịch xảy ra từ các tâm K'K' như vậy, là mâu thuẫn với nguyên lý cân bằng vi mô. Để khắc phục mâu thuẫn đó, phức đa vị phải được tạo ra từ bốn tâm KKK'K', và như vậy loại trừ khả năng "phức lưỡng vị" của thuyết này.

ii) Thuyết đa vị không áp dụng được cho các phản ứng xảy ra trực tiếp từ các phân tử khí với phức hấp phụ bề mặt. Phản ứng loại này cũng rất hay gặp trong xúc tác dị thể.

iii) Thuyết đa vị chỉ quan tâm đến năng lượng hấp phụ, không quan tâm đến phản ứng bề mặt là chưa hợp lý.

9.3.3. Thuyết cụm tâm hoạt động*

Theo thuyết này, pha hoạt động xúc tác là một pha vô định hình bao gồm một nhóm nhỏ (cụm) các nguyên tử nằm ngoài mạng tinh thể. Chỉ những nguyên tử - cụm nguyên tử như thế mới là trung tâm hoạt động xúc tác. Pha tinh thể (bề mặt tinh thể) không có chức năng xúc tác mà chỉ đóng vai trò của một chất mang các tâm xúc tác, gồm n-nguyên tử, được cố định vào chất mang bằng các lực hấp phụ.

Nếu gọi α là phần bề mặt chất mang bị chiếm bởi chất xúc tác:

$$\alpha = \frac{\text{Lượng chất xúc tác thực tế}}{\text{Lượng chất xúc tác cần thiết để tạo ra một bề mặt đơn lớp trên chất mang}} \qquad \text{(a)}$$

thì người ta nhận thấy rằng, rất nhiều phản ứng có hoạt tính xúc tác cực đại ứng với giá trị α = 0,001 - 0,01.

Từ các số liệu thực nghiệm, có thể phân chia thành hai nhóm phản ứng như hình 9-8 (I) và 9-8 (II).

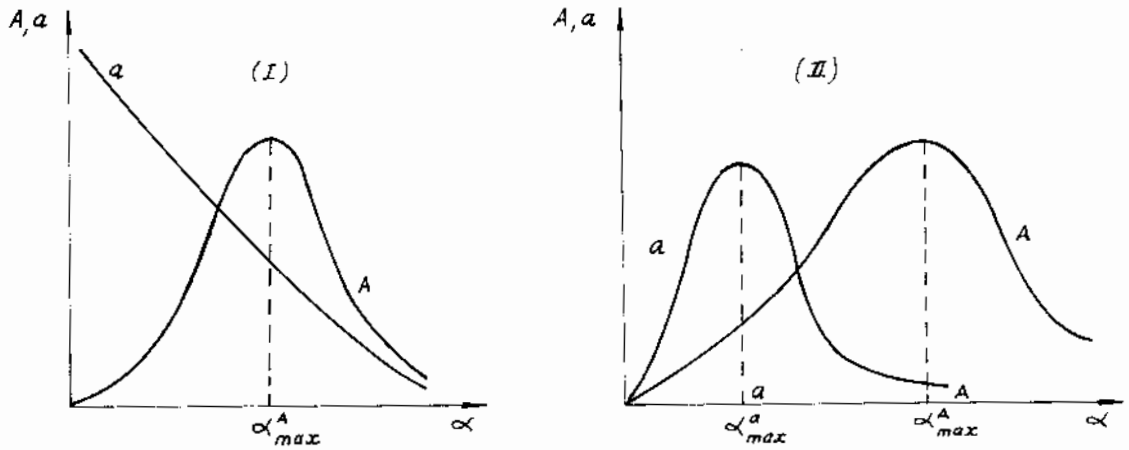
Tại sao lại có kết quả như thế ? Thuyết "cụm tâm hoạt động" của *Kobozev* giải thích như sau:

Bề mặt tinh thể thực ra là không đồng nhất về mặt năng lượng và hình học. Nó bị chia "mảnh", mỗi "mảnh" có kích thước cỡ 10^{-4} - 10^{-6} cm^2, các mảnh bị tách khỏi nhau bởi các "vi rãnh"

---

* Thuyết này do Kobozev N.I, nhà bác học người Nga đưa ra năm 1939 với tên bằng tiếng Nga: теория ансамблей, được dịch ra tiếng Việt là "tập đoàn hoạt động". Ở đây, chúng tôi dùng thuật ngữ "cụm tâm hoạt động".

do các khuyết tật của mạng tinh thể. Mỗi "mảnh" được xem như là một "hố" (thế năng và hình học) độc lập với nhau. Các nguyên tử "rơi" vào "hố" chỉ được phép di chuyển trong đó, không thể vượt qua "biên giới" và tạo nên những nhóm tâm hoạt động xúc tác (xem hình 9-9).



Hình 9-8. Sự phụ thuộc của A và a theo α:

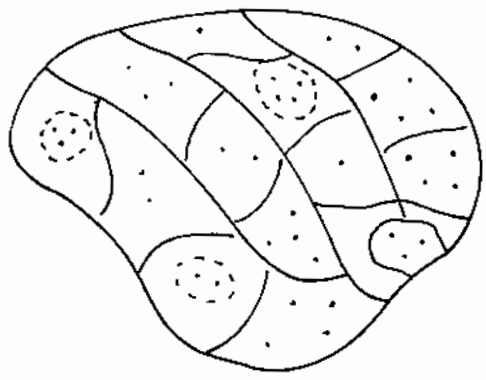
A: hoạt tính xúc tác tổng; a: hoạt tính xúc tác riêng ($a = \frac{A}{\alpha}$).

Nếu gọi p là diện tích được phép di chuyển của một nguyên tử:

$$p = \frac{\Delta}{\sigma} \qquad (b)$$

trong đó: Δ: diện tích của "mảnh";

σ: diện tích bị chiếm bởi một nguyên tử xúc tác.



Hình 9-9. Sự phân "mảnh" bề mặt tinh thể tạo ra các "cụm tâm hoạt động".

Tổng số "mảnh" của bề mặt S là:

$$z^o = \frac{S}{\Delta} \qquad (c)$$

S: bề mặt xúc tác tính cho một đơn vị khối lượng hoặc một đơn vị thể tích xúc tác

Gọi ω_n: xác suất "rơi" n nguyên tử vào một "mảnh";

ν: số nguyên tử trung bình trong một "mảnh";

A: hoạt tính xúc tác;

r_n: hoạt tính xúc tác cho một "cụm tâm hoạt động" gồm n nguyên tử.

Trong khoảng giá trị của α nhỏ, xác suất ω_n tuân theo định luật phân bố *Poisson - Smolukhopski*.

$$\omega_n = \frac{\nu^n}{n!}.e^{-\nu} \qquad (d)$$

Nếu nồng độ bề mặt trung bình của xúc tác là C (nguyên tử/cm^2), thì số nguyên tử trung bình trong một "mảnh" bằng:

$$\nu = C.\Delta \qquad (e)$$

Mặt khác ta có:

$$\alpha = C.\sigma \qquad (g)$$

Từ (e) và (g):

$$\nu = \frac{\Delta}{\sigma}.\alpha = p.\alpha \qquad (h)$$

Thay (h) vào (d), ta được:

$$\omega_n = \frac{p^n.\alpha^n.e^{-p\alpha}}{n!} \qquad (i)$$

Số "cụm tâm hoạt động" z_n bằng:

$$z_n = z^o.\omega_n = z^o.\frac{(p.\alpha)^n.e^{-p\alpha}}{n!} \qquad (k)$$

Hoạt tính xúc tác chung, bằng:

$$A = z_n . r_n = z^o . \frac{(p.\alpha)^n . e^{-p\alpha}}{n!} \qquad (9\text{-}9)$$

Hoạt tính xúc tác riêng, bằng:

$$a = \frac{A}{\alpha} = r_n . z^o . p^n . \frac{\alpha^{n-1}}{n!} . e^{-p.\alpha} \qquad (9\text{-}10)$$

Từ (9-9) và (9-10) có thể xác định được các giá trị cực đại:

$$\alpha^A_{max} = \frac{n}{p} \qquad (9\text{-}11)$$

và:

$$\alpha^a_{max} = \frac{n-1}{p} \qquad (9\text{-}12)$$

(9-11) và (9-12) tương ứng với trường hợp thực nghiệm của hình 9-8 (II) với n>1.

Khi n = 1 thì a không có cực đại, như trường hợp hình 9-8 (I).

. Có nghĩa là, khi cụm tâm xúc tác chỉ gồm một nguyên tử thì hoạt tính xúc tác riêng a luôn luôn giảm theo α. Khi n ≥ 2 thì a có cực đại.

Từ (9-11) và (9-12) và từ các số liệu thực nghiệm của $\alpha^A_{max} = \frac{n}{p}$, $\alpha^a_{max} = \frac{n-1}{p}$ chúng ta có thể xác định được số n trong một "cụm tâm hoạt động" và số diện tích của "mảnh" chứa cụm tâm đó.

Thuyết "cụm tâm hoạt động" của *Kobozev* đã giải thích rất nhiều kết quả thực nghiệm, nhất là đối với các xúc tác cluster kim loại (cụm nguyên tử kim loại). Song, nhiều ý kiến cho rằng thuyết đó không đề cập đến vai trò của thành phần hoá học của chất xúc tác, của các yếu tố hoá học trong quá trình xúc tác là điều không hợp lý.

9.3.4. Thuyết xúc tác electron

Thuyết này được xây dựng bởi *Roginski* và *Vonkenstein*, năm 1948.

Nội dung chủ yếu của thuyết này là mô tả định lượng cơ chế xúc tác electron và xác lập mối liên hệ giữa tính chất electron và tính chất xúc tác của các chất bán dẫn.

Thuyết xúc tác electron, trước hết, đó là thuyết về *xúc tác bán dẫn*, được ứng dụng trong lĩnh vực phản ứng oxy hoá khử. Các kết quả của thuyết này có thể được sử dụng cho chất điện môi, không áp dụng được cho kim loại. Tuy nhiên, trong điều kiện oxy hoá, hầu hết các kim loại đều

được phủ bởi một màng oxyt. Oxy, hydro, nitơ nhanh chóng và dễ dàng bị hấp thu bởi các kim loại tạo nên một màng bán dẫn. Như vậy, nhiều phản ứng xúc tác là kim loại nhưng thực chất là xúc tác bán dẫn.

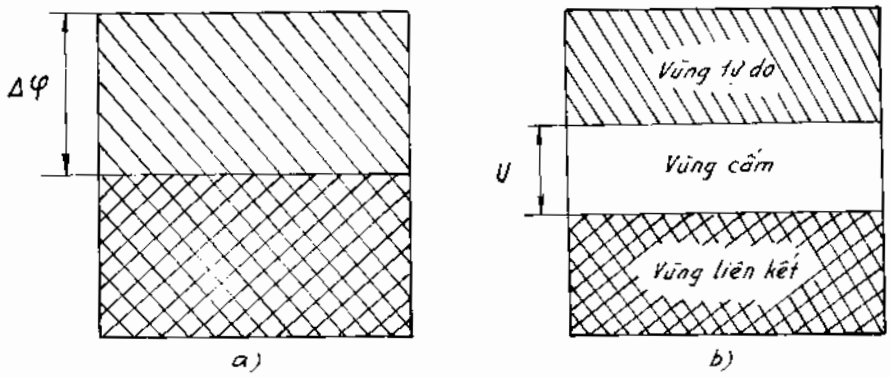
(i). Chất bán dẫn

Chất bán dẫn khác với chất cách điện là có electron (hoặc lỗ trống) dẫn điện, khác với kim loại là có một *vùng cấm* năng lượng đối với electron (hoặc lỗ trống). Nồng độ các electron dẫn điện trong kim loại khoảng 10^{22} - 10^{23} (số electron/cm^3), trong chất bán dẫn khoảng 10^{10} - 10^{21}, trong chất điện môi là thấp hơn 10^8. Do nồng độ của các electron trong bán dẫn không lớn lắm nên có thể xem các electron là độc lập với nhau, không tương tác lẫn nhau. Như vậy, trong lý thuyết xúc tác về chất bán dẫn, bài toán cần phải giải là bài toán một electron.

Trong kim loại các mức năng lượng của electron dẫn điện và electron liên kết nối tiếp nhau (hình 9-10a)

Đối với kim loại để chuyển electron vào vùng dẫn, không đòi hỏi một năng lượng nào cả. Trong khi đó, đối với chất bán dẫn (hình 9-10b), electron phải vượt qua một hàng rào năng lượng U - "năng lượng hoạt hoá dẫn điện". Do đó, trong kim loại electron là chung cho toàn hệ, có thể chuyển tự do trong kim loại, còn trong chất bán dẫn, sự chuyển động electron liên quan đến sự biến đổi trạng thái của ion hoặc nguyên tử.

Thông thường, độ rộng của vùng cấm không lớn lắm, chỉ 0,2 - 0,3 eV. Các electron tự do được tạo ra do năng lượng nhiệt hoặc bức xạ điện từ,...



Hình 9-10. Sơ đồ các vùng năng lượng của kim loại (a) và chất bán dẫn (b):

- Vùng gạch vuông: mức năng lượng ứng với các electron liên kết (vùng hoá trị);
- Vùng gạch ngang: mức năng lượng ứng với các electron tự do (vùng dẫn);
- $\Delta\varphi$: công thoát của electron từ kim loại vào môi trường.

Chất bán dẫn được hình thành do sự thay đổi thành phần tỷ lượng hoặc do có mặt một lượng tạp chất.

Ví dụ, oxyt kẽm (ZnO) có lẫn một lượng rất nhỏ Zn kim loại (dạng tạp chất). Dưới tác dụng nhiệt, các electron tự do xuất hiện từ nguyên tử Zn:

$$Zn \rightarrow Zn^{+} + e$$

Trong mạng lưới, e liên kết không chặt với Zn^{+} mà có thể chuyển từ ion Zn^{2+} này đến Zn^{2+} khác (Zn^{2+} của ZnO).

$$Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^{+}$$

Sự xuất hiện các ion Zn^{+}, và vị trí của chúng chuyển dịch trong mắt mạng tinh thể. Oxyt kẽm với kẽm dư là chất bán dẫn dẫn electron, hoặc gọi là *bán dẫn loại n*.

Khi nung trong không khí, oxyt niken nhận thêm oxy để thực hiện phản ứng:

$$2\,Ni^{2+} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,Ni^{3+} + O_2^{-}$$

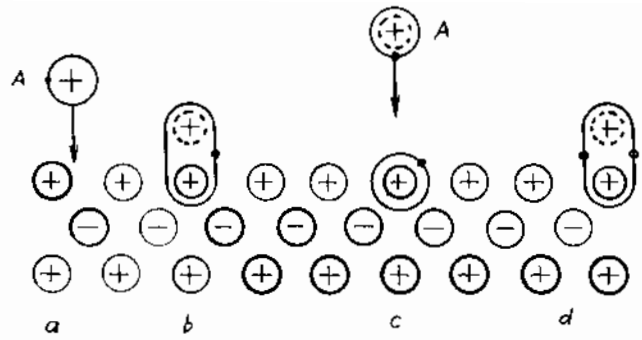
Một phân tử O_2 tham gia phản ứng sẽ tạo ra $4Ni^{3+}$, nghĩa là oxy đã tạo ra các "lỗ trống" mang điện tích dương trong mạng lưới oxyt niken. Nếu bây giờ có một electron nhảy từ Ni^{2+} sang Ni^{3+} thì điều đó tương đương với sự hoán đổi vị trí Ni^{2+} và Ni^{3+} theo hướng ngược lại.

Chất bán dẫn dẫn "lỗ trống" dương được gọi là *bán dẫn loại p*.

(ii) Xúc tác trên chất bán dẫn

Theo lý thuyết xúc tác bán dẫn, hiệu ứng xúc tác xảy ra trên bề mặt chất bán dẫn là do các chất tham gia phản ứng tạo với bề mặt bán dẫn các liên kết hoá học *không thật bền, không thật yếu*: đó là liên kết một electron. Nồng độ của các liên kết đó càng lớn thì hoạt tính xúc tác càng lớn.

Để đơn giản, chúng ta xét trường hợp chất tham gia phản ứng là các nguyên tử A có một electron. Trên hình 9-11, trình bày sơ đồ hình thành các liên kết giữa A và bề mặt chất bán dẫn.



Hình 9-11. Sơ đồ hình thành các liên kết giữa A và bề mặt chất bán dẫn.

Vị trí a tương ứng với trạng thái của A khi còn ở xa bề mặt tinh thể. Nguyên tử A càng tiến dần đến bề mặt tinh thể thì electron của nó càng bị hút vào mạng lưới, hình thành liên kết một electron (electron của A dùng chung cho cả liên kết) - vị trí b. Liên kết một electron không thật bền và cũng không thật yếu, *đóng một vai trò quan trọng* trong xúc tác.

Nếu trên bề mặt chất hấp phụ có electron tự do (chất bán dẫn) thì electron có thể làm cho ion bề mặt trở thành nguyên tử - vị trí c. Nếu A bị hấp phụ trên đó thì sẽ tạo thành một liên kết hai electron bền vững - vị trí d. Nếu cặp electron bị kéo lệch về một nhân nguyên tử nào đó thì sẽ xuất hiện liên kết hoá trị ion.

Như vậy có ba kiểu liên kết:

1. Liên kết một electron (liên kết đồng cực yếu).

2. Liên kết đồng hoá trị.

3. Liên kết ion.

Liên kết đồng hoá trị và liên kết ion đều bền vững, không thích hợp cho xúc tác.

Bây giờ chúng ta xét xác suất hình thành của mỗi loại liên kết trên.

Nếu gọi N: số nguyên tử (hay phân tử) bị hấp phụ;

N_0: số nguyên tử (phân tử) ở trạng thái liên kết một electron ;

N_1: số nguyên tử (phân tử) ở trạng thái liên kết đồng hoá trị;

N_2: số nguyên tử (phân tử) ở trạng thái liên kết ion.

và gọi η_0, η_1, η_2 là xác suất (phần) các nguyên tử nằm ở trạng thái liên kết một electron, liên kết đồng hoá trị và liên kết ion tương ứng.

Ta có: $N = N_0 + N_1 + N_2$

$$\eta_0 = \frac{N_0}{N}$$

$$\eta_1 = \frac{N_1}{N}$$

$$\eta_2 = \frac{N_2}{N}$$

Các giá trị η_0, η_1, η_2 đặc trưng thời gian sống trung bình của nguyên tử trong một trạng thái đã cho so với thời gian tồn tại của nó trong trạng thái hấp phụ. Giá trị đó phụ thuộc vào nồng độ electron hoặc nồng độ "lỗ trống" trên bề mặt như sau:

$$\eta_0 = \frac{1}{1 + \frac{n_1}{A} + \frac{B}{n_1}}$$

$$\eta_1 = \frac{1}{1 + \frac{A}{n_1} \cdot (1 + \frac{B}{n_1})}$$

$$\eta_2 = \frac{1}{1 + \frac{n_1}{B}(1 + \frac{n_1}{A})}$$

trong đó: n_1 là số electron tự do trên bề mặt;

A và B: hằng số;

$A = a.e.^{-v/kT}$, $B = a.e.^{\omega/kT}$;

$$a = \frac{g_1}{h^2} . 2\pi . m_1 . k . T ,$$

ở đây, g_1: trọng lượng thống kê vùng dẫn;

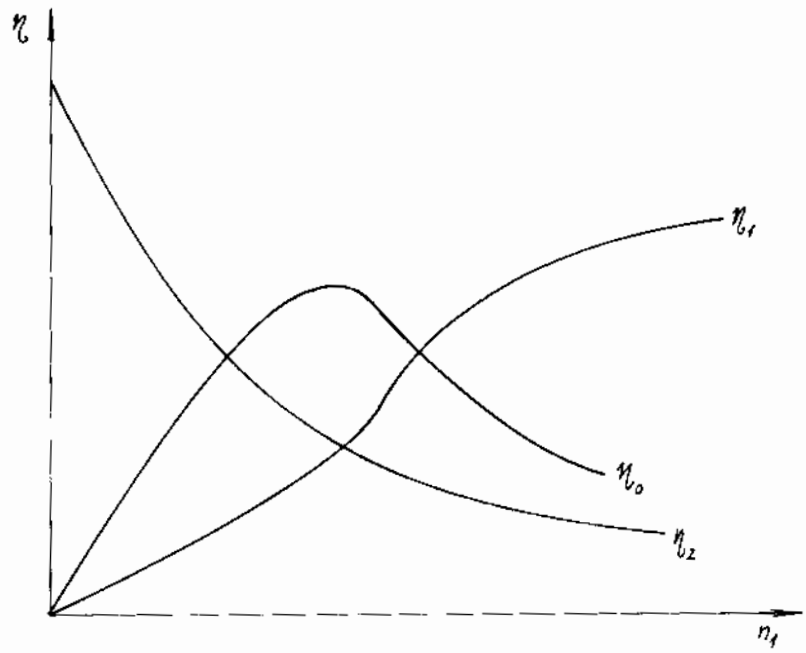
m_1: khối lượng hiệu dụng của electron tự do;

v: năng lượng chuyển một tiểu phân hấp phụ từ trạng thái liên kết yếu (liên kết một electron) vào trạng thái liên kết mạnh (liên kết ion) nhờ electron vùng dẫn;

h: hằng số *Planck*.

Các biểu thức η_o, η_1, η_2 được biểu diễn ở dạng đồ thị như ở hình 9-12.

Từ hình 9-12 có thể thấy rằng, xác suất tạo ra liên kết η_o đi qua một cực đại khi nồng độ electron tự do trên bề mặt tăng. Các xác suất hình thành liên kết đồng hoá trị η_1 và liên kết η_2 luôn tăng hoặc giảm theo n_1.



Hình 9-12. Xác suất hình thành các liên kết phụ thuộc vào số electron tự do trên bề mặt chất bán dẫn.

Như đã nói ở trên, liên kết yếu một electron đóng vai trò quan trọng trong xúc tác. Do đó, cần phải chọn các điều kiện thích hợp: nồng độ tạp chất, nồng độ khuyết tật, phương pháp điều chế, điều kiện phản ứng,... để sao cho có η_o cực đại, nghĩa là ứng với trạng thái mà các nguyên tử, phân tử có khả năng tham gia phản ứng xúc tác lớn nhất.

Thuyết xúc tác electron chỉ hạn chế ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác bán dẫn, theo cơ chế oxy hoá - khử không thích hợp cho các xúc tác theo cơ chế ion (thuỷ phân, đồng phân hoá, cracking, hydrat hoá, v.v...) và một số cơ chế xúc tác khác.

9.3.5. Giới thiệu sơ lược về các thuyết xúc tác khác

❖ Ngoài ba thuyết đã trình bày ở trên, các nhà bác học Xô viết đã đề ra một số thuyết khác như:

- *Thuyết bề mặt tinh thể hoạt động*: thuyết này cho rằng, chính toàn thể bề mặt tinh thể có tính chất xúc tác chứ không phải các trung tâm hoạt động - các phần nhỏ riêng biệt của bề mặt. Hoạt tính xúc tác phụ thuộc vào bản chất hoá học và độ lớn bề mặt của chất xúc tác. Vì thế bề mặt riêng là một trong những đặc trưng cơ bản của chất xúc tác.

  Thuyết bề mặt tinh thể hoạt động được đề xuất và phát triển bởi *G. K. Boreskob*.

- *Thuyết quá bão hoà*: thuyết này do *X. Z. Roginski* đề xuất vào năm 1934. Thuyết quá bão hoà xem phương pháp điều chế xúc tác có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính của chất xúc tác, gán cho sự xuất hiện của các cụm tâm hoạt động là do "lai lịch" của xúc tác. Có thể nói, thuyết quá bão hoà - đó là thuyết điều chế xúc tác hoạt động.

  Lý thuyết quá bão hòa xuất phát từ nguyên lý *cần thiết một năng lượng tự do dư trên bề mặt xúc tác*. Năng lượng đó càng lớn thì nhất định xúc tác càng hoạt động. Năng lượng tự do của phản ứng tạo ra xúc tác là cơ sở cho nguồn năng lượng tự do dư bề mặt. Các xúc tác tốt phải là quá bão hòa năng lượng, không nằm trong trạng thái bền vững nhiệt động học. Có bốn dạng quá bão hòa: quá bão hòa trạng thái (pha); quá bão hòa cấu trúc; quá bão hòa tạp chất; và quá bão hòa độ phân tán.

- ***Thuyết xúc tác gốc***: thuyết xúc tác gốc được xây dựng bởi *N. N. Xemenov* và *V. V. Voevotski*. Theo thuyết này, trên bề mặt các kim loại và các chất bán dẫn có thể dễ dàng hình thành các hoá trị tự do, có thể xem một vật rắn là một "gốc tự do vĩ mô".

  Các hoá trị tự do có thể tồn tại trên bề mặt vật rắn do các liên kết chưa bão hoà, và có thể xuất hiện trên bề mặt tinh thể.

  Nhờ sự tồn tại và xuất hiện các gốc tự do nên các chất rắn (kim loại và bán dẫn) sẽ là chất xúc tác tốt cho nhiều phản ứng chuỗi. ❖

Nhận xét:

- Các thuyết về xúc tác được trình bày ở trên giúp cho chúng ta hiểu rõ bản chất xúc tác của các kiểu phản ứng (oxy hoá - khử, ion, gốc,...) trên các loại xúc tác khác nhau (kim loại, oxyt, tinh thể, vô định hình,...). Hay nói một cách khác, các thuyết đó là những trường hợp cụ thể cho từng lĩnh vực xúc tác riêng biệt, minh hoạ cho ý tưởng: *mọi con đường xúc tác đều phải "đi qua" các phức trung gian xúc tác dễ hình thành và dễ phân huỷ nhất (năng lượng hoạt hoá nhỏ)*. Các liên kết trong phức trung gian hoạt động xúc tác phải không thật yếu và không thật bền.

- Các thuyết xúc tác trên thuộc trường phái "Xô viết". Do đó, trong các tài liệu khoa học (sách giáo khoa, chuyên khảo ...) ở Liên xô và các nước XHCN trước đây được đề cập đến nhiều hơn một cách đáng kể so với các nước phương Tây.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Định nghĩa sự xúc tác và chất xúc tác. Cho một vài ví dụ.
2. Chứng minh rằng chất xúc tác chỉ làm tăng tốc độ phản ứng mà không làm thay đổi hằng số cân bằng của phản ứng.
3. Bằng thực nghiệm có thể phát hiện được các hợp chất trung gian xúc tác không? Phân biệt hợp chất trung gian xúc tác và hợp chất trung gian thông thường.
4. Đặc điểm của phương trình động học các phản ứng xúc tác đồng thể.
5. Định nghĩa axit và bazơ Brönsted . Viết biểu thức tốc độ phản ứng của phản ứng B → C + D xúc tác bởi axit HA.
6. Ảnh hưởng của các muối đến tốc độ phản ứng. Đó có phải là một hiệu ứng xúc tác không?
7. Nội dung chính của thuyết xúc tác đa vị. Phạm vi ứng dụng.
8. Nội dung chính của thuyết "cụm tâm hoạt động". Phạm vi ứng dụng.
9. Nội dung chính của thuyết xúc tác điện tử . Phạm vi ứng dụng.

Bài tập

Có một phản ứng gồm nhiều giai đoạn cơ bản sau đây:

1. $CO_{(K)} + S_o \rightleftharpoons CO_{(hp)}$
2. $H_2(K) + 2S_o \rightleftharpoons 2H_{(hp)}$
3. $2H_{(hp)} + CO_{(hp)} \rightleftharpoons H_2CO_{(hp)} + 2S_o$
4. $H_2CO_{(hp)} + S_o \rightarrow CH_{2(hp)} + O_{(hp)}$

trong đó S_o là tâm xúc tác (tâm hấp phụ), (K): trạng thái khí, (hp): trạng thái hấp phụ.

Biết rằng các phản ứng (1), (2) và (3) xảy ra rất nhanh (cân bằng hoá học được thiết lập tức thời). Phản ứng (4) là giai đoạn chậm nhất, có tốc độ nhỏ nhất so với các giai đoạn (1), (2) và (3).

Chứng minh rằng, tốc độ phản ứng tổng cộng là:

$$v = k_4 \cdot \left[\frac{K_1.K_2.K_3}{1 + \sqrt{K_2.P_{H_2}} + K_1.P_{CO}}\right]^2 .P_{CO}.P_{H_2}$$

trong đó, k_4: hằng số tốc độ của phản ứng (4);

K_1, K_2, K_3: hằng số cân bằng của các phản ứng (1), (2) và (3);

P_{CO}, P_{H_2} : áp suất riêng phần của H_2 và CO, tương ứng;

Gợi ý: $\theta_{S_o} + \theta_H + \theta_{CO} = 1$

θ_{S_o} : phần bề mặt tự do (của S_o);

θ_H: phần bề mặt bị hấp phụ bởi H;

θ_{CO}: phần bề mặt bị hấp phụ bởi CO.

Bài giải:

❖Tốc độ phản ứng chung được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất:

$$v = v_4 = k_4 \theta_{S_o} \theta_{H_2CO_{hp}} \qquad (i)$$

Các giai đoạn 1, 2 và 3 xảy ra rất nhanh, nên lập tức đạt đến cân bằng, do đó:

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_{S_o} \qquad (ii)$$

$$\theta_H = \left(K_2 P_{H_2}\right)^{\frac{1}{2}} \theta_{S_o} \qquad (iii)$$

$$\theta_{H_2CO_{hp}} = K_3 \theta_{CO} \frac{\theta_H^2}{\theta_{S_o}^2} \qquad (iv)$$

trong đó: K_1, K_2 và K_3 là hằng số cân bằng của phản ứng 1, 2 và 3;

θ_i là phần bề mặt hấp phụ của i (i = S_o, H, CO ...).

Thay (ii) và (iii) vào (iv) ta được:

$$\theta_{H_2CO_{hp}} = K_1 K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO} \theta_{S_o} \qquad (v)$$

$$v_4 = k_4 K_1 K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO} \theta_{S_o} \qquad (vi)$$

vì $$\theta_{S_o} + \theta_H + \theta_{CO} = 1 \qquad (vii)$$

nên $$\theta_{S_o} = \left[1 + \left(K_2 P_{H_2}\right)^{\frac{1}{2}} + K_1 P_{CO}\right]^{-1} \qquad (viii)$$

Do đó:

$$v = k_4 \frac{K_1 K_2 K_3}{\left[1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + K_1 P_{CO}\right]^2}$$ ❖

PHẦN III

ĐIỆN HOÁ HỌC

Điện hoá học là môn học nghiên cứu các quá trình xảy ra giữa bề mặt phân chia pha có lớp điện tích kép: đó là các quá trình chuyển hoá năng lượng hoá học thành điện năng và ngược lại. *M.V. Lomonoxov* là người đầu tiên (năm 1765) đưa ra một quan điểm sâu sắc về mối liên hệ giữa các hiện tượng hoá học và những tính chất điện hoá của vật chất. Theo ông, "nếu không có hoá học thì con đường nhận thức về nguồn gốc điện tích là bị bế tắc".

❖Năm 1799, nhờ phát minh nguồn điện đầu tiên của nhà bác học Ý *Volta* mà việc nghiên cứu điện hoá đã phát triển mạnh mẽ. Nguồn điện của *Volta* gồm một dãy các thanh đồng và kẽm, được ngăn cách bởi các tấm dạ tẩm axit. Mỗi một cặp thanh đồng - kẽm tạo thành một pin. Nối tiếp các pin đó theo sơ đồ:

$$|\text{đồng}|\text{axit}|\text{kẽm}|\text{đồng}|\text{axit}|\text{kẽm}|\quad\cdots\quad|\text{kẽm}|$$

cho ta một hiệu điện thế lớn giữa hai điện cực đầu và cuối. Nhà bác học Nga *V.V. Petrop* là người đầu tiên đã lắp một hệ 4.200 cặp pin đồng - kẽm như thế để chế tạo kim loại (Pb, Cu, Sn, Hg) và thực hiện phóng hồ quang điện giữa các điện cực than. Năm 1833, nhà bác học Anh *Faraday* đã tìm ra các định luật điện phân, tạo cơ sở cho các nghiên cứu định lượng về quá trình điện cực. Năm 1839, nhà bác học Nga *Iakobi* đã phát minh ra phương pháp mạ điện, phủ lên các kim loại dễ bị ăn mòn một lớp phủ mỏng của một kim loại khác chịu ăn mòn và có vẻ đẹp hơn hẳn.

Kỹ thuật điện phân cũng được ứng dụng vào công nghiệp luyện kim tạo ra công nghệ *điện luyện* sản xuất nhôm, magie, và một số kim loại khác. Trong công nghiệp hoá học, điện phân được ứng dụng để sản xuất hydro, clo, flo, hypoclorit, peclorat,.... ❖

Nói chung, điện hoá học có một vai trò quan trọng không những đối với các nghiên cứu cơ bản trong phòng thí nghiệm mà còn đối với thực tế sản xuất của nhiều ngành kỹ nghệ hoá chất, luyện kim, điện tử, chống ăn mòn và bảo vệ kim loại,...

CHƯƠNG 10

DUNG DỊCH ĐIỆN LY

10.1. TÍNH CHẤT DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LY

10.1.1. Hai loại dây dẫn

Phụ thuộc vào khả năng dẫn điện, người ta chia các chất thành: chất dẫn điện, chất bán dẫn và chất cách điện, chất có độ dẫn điện từ 10^{4} đến $10^{6}\Omega^{-}$ cm^{-1} được gọi là chất dẫn điện, chất có độ dẫn từ 10^{-9} đến $10^{-20}\Omega^{-1}cm^{-1}$ - chất cách điện. Chất bán dẫn có độ dẫn điện nằm giữa hai loại trên.

Phụ thuộc vào bản chất chuyển vận dòng điện, người ta chia chất dẫn điện thành hai loại:

Dây dẫn loại 1: bao gồm tất cả các kim loại ở trạng thái rắn và nóng chảy.

Đặc điểm của dây dẫn loại 1 là:

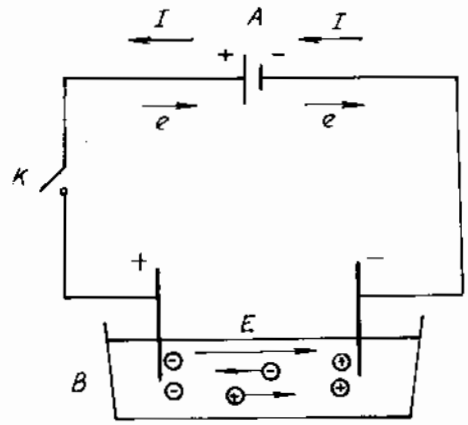
- Dẫn điện bằng electron
- Có độ dẫn điện cao. Dưới tác dụng của điện trường, electon chuyển dịch có hướng từ cực âm sang cực dương của nguồn điện. Khi nhiệt độ tăng, độ dẫn điện của kim loại giảm, vì các ion ở nút mạng dao động mạnh cản trở sự di chuyển của electron.
- Dây dẫn loại 1 có thể nối trực tiếp với nguồn điện. Dòng điện qua dây dẫn loại 1 chỉ gây ra các hiệu ứng nhiệt, từ và các biến đổi vật lý khác; không gây ra các biến đổi hoá học trong bản thân vật liệu dẫn điện.

Dây dẫn loại 2: bao gồm các dung dịch nước của các muối, axit và bazơ, gồm một số muối nóng chảy.

Đặc điểm của dây dẫn loại 2 là:

- Dẫn điện bằng các ion. Độ dẫn điện của dây dẫn loại 2 thấp hơn dây dẫn loại 1 nhiều lần. Nhưng khi nhiệt độ tăng, do độ nhớt dung dịch giảm, độ solvat của ion giảm nên độ dẫn điện tăng.
- Đặc điểm quan trọng nhất của dây dẫn loại 2 là không thể nối trực tiếp với nguồn điện mà phải thông qua dây dẫn loại một.

Thí dụ: Ta có dung dịch $CuCl_2$. Trong nước, $CuCl_2$ phân ly thành các ion Cu^{2+} và Cl^-. Các ion cũng không thể nối trực tiếp với nguồn điện nếu không có sự can thiệp của dây dẫn loại 1 (xem hình 10-1).



Hình 10-1. Sơ đồ hoạt động dẫn dòng điện của dây dẫn loại 2:

A: nguồn điện: + cực dương;

- cực âm;

B: bình đựng dung dịch $CuCl_2$;

+: thanh kim loại (Pt) nối với cực dương của nguồn điện, được gọi là anot;

-: thanh kim loại (Pt) nối với cực âm của nguồn điện, được gọi là catot;

⊕ : cation Cu^{2+} ; ⊖ : anion : Cl^-;

$\xrightarrow{E}$: chiều điện trường trong dung dịch;

$\xrightarrow{I}$: chiều dòng điện trong dây dẫn loại 1;

$\xrightarrow{e}$: chiều của electron trong dây dẫn loại 1.

Khi đóng mạch (công tắc K), dòng điện đi từ cực dương sang cực âm của nguồn điện, electron chuyển động ngược lại. Trong dung dịch, dưới tác dụng của điện trường E, các cation Cu^{2+} chuyển dịch theo chiều điện trường đến catot, tại đó các Cu^{2+} nhận electron từ cực Pt để thực hiện phản ứng:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^{0}$$

Cu^{0} kim loại được hình thành và bám vào cực Pt. Trong khi đó, các anion Cl^- chuyển dịch ngược chiều điện trường đi về anot, tại đó, Cl^- nhường electron cho anot (Pt) để thực hiện phản ứng:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2\uparrow$$

Kết quả là $CuCl_2$ bị phân huỷ thành các hợp phần: Cu và Cl_2.

Từ ví dụ trên thấy rằng, dòng điện muốn chuyển tải qua dây dẫn loại 2 phải nhờ các ion, sau đó các ion thực hiện các phản ứng oxy hoá khử tại bề mặt phân cách pha. Các phản ứng điện hoá xảy ra ở các điện cực chính là đối tượng nghiên cứu của điện hoá học.

10.1.2. Độ dẫn điện của dung dịch điện ly

Dung dịch điện ly chứa các ion (cation và anion). Tuỳ thuộc vào bản chất và số lượng ion mà khả năng dẫn điện của dung dịch điện ly khác nhau.

Độ dẫn điện là đại lượng đặc trưng cho khả năng dẫn điện của các loại dây dẫn.

Cũng như dây dẫn loại 1, điện trở của dây dẫn loại 2 được xác định theo định luật *Ohm*:

$$R = \rho.\frac{l}{S},$$

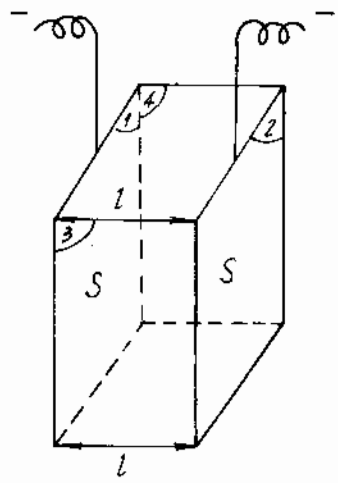
trong đó: ρ là hệ số tỷ lệ và được gọi là điện trở suất của dung dịch;

S: là tiết diện của điện cực (2 điện cực được đặt song song và đối diện nhau (xem hình 10-2);

l: khoảng cách giữa hai điện cực.

Theo quy ước,độ dẫn điện là đại lượng nghịch đảo của điện trở. Do đó, độ dẫn điện của dung dịch điện ly được xác định:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}.\frac{S}{l} \qquad (10\text{-}1)$$



Hình 10-2. Sơ đồ bình đo độ dẫn điện:

1; 2: bản cực kim loại có tiết diện S;

3; 4: thành thuỷ tinh.

- *Độ dẫn điện riêng:* Đại lượng $\frac{1}{\rho}$ được gọi là *độ dẫn điện riêng*, và thường được ký hiệu $\varkappa$.

$$\frac{1}{R} = \varkappa \cdot \frac{S}{l} \qquad (10\text{-}1')$$

$$\varkappa = \frac{\mathbf{l}}{\rho} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{R}} \cdot \frac{\mathbf{l}}{\mathbf{S}} \qquad (10\text{-}2)$$

Khi l = 1 cm và S = 1 cm^2 thì $\varkappa = \frac{1}{R}$ (10-2')

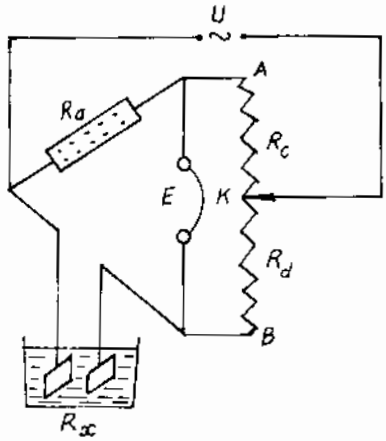
Nghĩa là, $\varkappa$ là độ dẫn điện của một dung dịch điện ly nằm giữa hai điện cực có tiết diện bằng 1 cm^2, và cách nhau 1 cm. Nếu R [Ω], l [cm], S [cm^2] thì $\varkappa$ được biểu diễn [Ω^{-1}.cm^{-1}].

Để xác định $\varkappa$, người ta phải xác định R của dung dịch và hằng số bình (tỷ số $\frac{l}{S}$).

❖ Điện trở R được đo bằng phương pháp cầu cân bằng *Wheastone*. Để đo chính xác độ dẫn điện của một dung dịch điện ly người ta cần phải (i) đo chính xác nhiệt độ và giữ nhiệt độ của hệ đo ổn định (bằng tecmosta), (ii) loại bỏ sự phân cực điện cực (nghĩa là sự thay đổi trạng thái bề mặt của điện cực, và nồng độ dung dịch quanh điện cực), (iii) đo chính xác các trị số điện trở.

Để tránh sự phân cực có thể sử dụng điện cực như muội Pt (tăng bề mặt điện cực) và dòng điện xoay chiều với tần số 500 đến 2000 HZ (tránh phân cực nồng độ). ❖

Sơ đồ đo được giới thiệu ở hình 10-3.



Hình 10-3. Sơ đồ đo điện trở dây dẫn loại 2 theo nguyên tắc cầu *Wheastone:*

U: nguồn xoay chiều; R_a: điện trở đã biết;

AB: điện trở con chạy. Tuỳ vị trí K mà tỷ số điện trở $\frac{R_c}{R_d}$ khác nhau;

E: ống nghe; R_x : bình đo độ dẫn điện.

Máy phát U cung cấp dòng xoay chiều với tần số cỡ 1000 HZ, phát ra những tín hiệu "píp-píp" trong ống nghe E. Điều chỉnh con chạy K sao cho tín hiệu có âm lượng nhỏ nhất. Tại đó, có sự cân bằng:

$$\frac{R_x}{R_a} = \frac{R_d}{R_c}$$

Do đó: $R_x = R_a \cdot \frac{R_d}{R_c}$

Như vậy, chúng ta đã xác định được R_x của chất điện ly.

Để xác định hằng số bình $k = \frac{l}{S}$, chúng ta sử dụng một chất điện ly chuẩn đã biết trước $\varkappa_{ch}$, tiến hành xác định $R_{x,ch}$ như trên ta sẽ xác định được hằng số bình k.

Theo (10-2): $k = \frac{l}{S} = \varkappa_{ch} \cdot R_{x,ch}$

Sau khi đo được R_x và biết k, chúng ta sẽ xác định được $\mathscr{K}$ theo (10-2):

$$\mathscr{K} = \frac{k}{R_x}$$

Ví dụ: Đo điện trở của dung dịch KCl 0,02 M ở 25°C bằng bình đo độ dẫn điện được R = 82,4 Ω. Độ dẫn điện riêng của dung dịch KCl này là 0,002786 $\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Cũng dùng bình này đo dung dịch K_2SO_4 0,005N ta được R = 326 Ω. Xác định hằng số bình và độ dẫn điện riêng của K_2SO_4.

Giải: Từ các số liệu của dung dịch KCl 0,02 M ta xác định được hằng số bình:

$$k = \mathscr{K}.R = 82,4 \; . \; 0,002786$$

$$k = 0,2281 \; cm^{-1}.$$

Độ dẫn điện riêng của dung dịch K_2SO_4 0,005 N là:

$$\mathscr{K} = \frac{k}{R} = \frac{0,2281}{326} = 6,977.10^{-4} \; \Omega^{-1}cm^{-1}$$

- *Độ dẫn điện đương lượng*

Định nghĩa: Độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của một thể tích dung dịch điện ly chứa một đương lượng gam chất nằm giữa hai điện cực song song và cách nhau 1 cm.

Giữa độ dẫn điện đương lượng và độ dẫn điện riêng có mối liên hệ như sau:

Ký hiệu độ dẫn điện đương lượng là λ. Giả sử nồng độ đương lượng của chất điện ly là C đlg/l. Nghĩa là, C đlg chất điện ly chứa trong 1000 cm^3. Vậy 1đlg chứa trong thể tích 1000/C cm^3. Theo định nghĩa, thì $\mathscr{K}$ là độ dẫn điện của 1 cm^3 dung dịch, vậy độ dẫn điện của thể tích 1000/C là:

$$\lambda = \frac{1000}{C} \; . \; \mathscr{K} \qquad (10\text{-}3)$$

trong đó, $\mathscr{K}$ [$\Omega^{-1}.cm^{-1}$], C [$dlg.l^{-1}$], λ [$dlg^{-1}\Omega^{-1}.cm^2$]

Độ dẫn điện đương lượng được sử dụng để so sánh tính chất dẫn điện của các chất điện ly khác nhau.

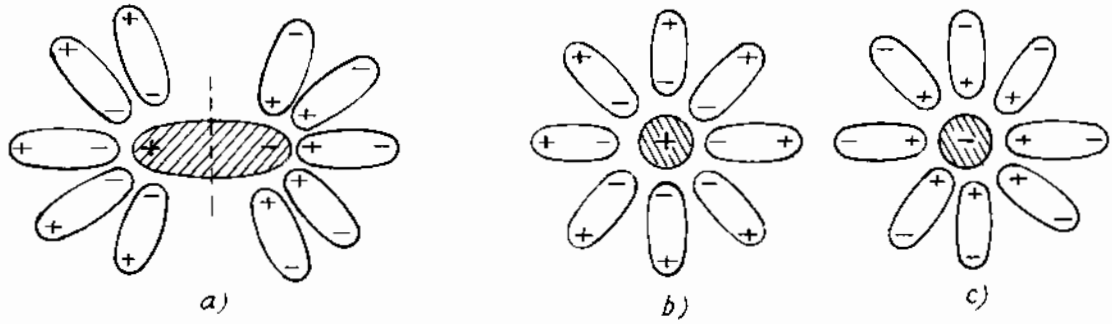
10.1.3. Chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh

(i). Hiện tượng điện ly

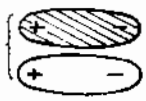
Chất điện ly là chất khi hoà tan vào dung môi (H_2O, C_6H_6,...) có khả năng phân ly thành ion. Trước đây, người ta đã từng cho rằng, sự phân ly ion chỉ xảy ra khi có tác dụng dòng

điện. Thực ra, sự phân ly đó là do tác dụng của các phân tử dung môi đến các liên kết hoá học trong cấu trúc của chất điện ly.

Thực vậy, một số chất có cấu tạo tinh thể ion, hoặc các phân tử có cực (ví dụ: NaCl, HCl, HBr...), dưới tác dụng của dung môi, bị phân ly thành ion theo sơ đồ sau (hình 10-4).



Hình 10-4. Sơ đồ phân ly ion trong dung môi phân cực:

a.  phân tử chất điện ly phân cực;

phân tử dung môi;

b.cation, bị bao bọc một lớp phân tử dung môi có cực, lớp đó được gọi là vỏ solvat (nếu dung môi là nước - vỏ hydrat);

c.anion, xung quanh cũng có một vỏ solvat như cation.

Như vậy, sự phân ly ion phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly và của dung môi. Nói chung, dung môi có độ phân cực mạnh (hằng số điện môi lớn), chất điện ly có liên kết yếu giữa các tiểu phân mang điện thì quá trình phân ly ion càng dễ dàng.

(ii). Các đặc trưng cơ bản của chất điện ly

Xét một chất điện ly đơn giản AB

$$AB = A^{+} + B^{-} \qquad (a)$$

Khi phân ly thành ion tạo ra cation hoá trị một A^{+}, và anion hoá trị một B^{-}.

- ***Hằng số phân ly***. Quá trình phân ly (a) được xem như một phản ứng hoá học, khi đạt cân bằng, ta có hằng số cân bằng của phản ứng (a)

$$K_C = \frac{[A^+].[B^-]}{[AB]} \qquad (10\text{-}4)$$

trong đó, K_C: hằng số phân ly của AB;

[A^+]: nồng độ của cation A^+ ở trạng thái cân bằng;

[B^-]: nồng độ của anion B^- ở trạng thái cân bằng;

[AB]: nồng độ AB chưa phân ly ở trạng thái cân bằng.

Nếu dung dịch có nồng độ nhỏ thì K_C được biểu diễn qua nồng độ, nếu dung dịch thực thì (10-4) được biểu diễn qua hoạt độ:

$$K_a = \frac{a_{A^+}.a_{B^-}}{a_{AB}} \qquad (10\text{-}5)$$

trong đó, K_a: hằng số phân ly biểu diễn qua hoạt độ;

a_{A^+}, a_{B^-}, a_{AB} tương ứng với hoạt độ của cation, anion và của AB chưa phân ly.

- ***Độ phân ly α***

Như chúng ta đã biết, không phải tất cả phân tử chất điện ly đều phân ly thành ion. Do đó, người ta đưa ra khái niệm *độ phân ly* α để đặc trưng cho mức độ phân ly ion:

$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử phân ly thành ion}}{\text{Tổng số phân tử chất điện ly hoà tan}}$$

Như vậy: $0 \leq \alpha \leq 1$

Khi chất điện ly phân ly hoàn toàn $\alpha = 1$.

Khi chất hoà tan không phân ly ion $\alpha = 0$.

Giữa α và K_c có mối liên hệ như sau:

$$\left.\begin{array}{lccc} & AB & = A^+ + B^- \\ \text{Tại thời điểm} & & & \\ \text{ban đầu } t = 0: & C_o & 0 \quad 0 \end{array}\right\} \qquad (b)$$

Tại t: $C_o.(1-\alpha)$ $\alpha.Co$ $\alpha.Co$

Với, C_o: nồng độ AB ban đầu,

α: độ phân ly.

Theo (10-4) ta có:

$$K_c = \frac{[A^-].[B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha.C_o.\alpha.C_o}{C_o.[1-\alpha]}$$

$$\mathbf{K_c = \frac{\alpha^2.C_o}{1-\alpha}} \qquad (10\text{-}6)$$

(10-6) là biểu thức toán của định luật pha loãng *Ostwald*:

Đối với chất điện ly có α nhỏ thì $1 - \alpha \approx 1$ (10-6) trở thành $K_c = \alpha^2.C_o$.

Hoặc: $$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C_o}} \qquad (10\text{-}7)$$

K_c là hằng số chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Vậy, tại một nhiệt độ đã cho, khi nồng độ của dung dịch giảm (C_o giảm) thì α tăng ($\alpha \to 1$). Nghĩa là, *khi pha loãng, độ phân ly của chất điện ly tăng*, đó là nội dung của định luật pha loãng *Ostwald*.

- *Hệ số Van't Hoff, i*:

Khi nghiên cứu dung dịch không điện ly, chúng ta đã biết rằng, do sự có mặt của chất tan mà một số tính chất nhiệt động của dung môi bị thay đổi (xem chương 5 phần nhiệt động học). Ví dụ như:

- Sự tăng điểm sôi và sự hạ điểm kết tinh:

$$\Delta T_s = K_s.m \qquad (5\text{-}20)$$

$$\Delta T_{kt} = K_{kt}.m \qquad (5\text{-}21)$$

- Áp suất thẩm thấu của dung dịch:

$$\Pi = c.R.T$$

...

Đối với dung dịch điện ly, các biểu thức (5-20), (5-21)... chỉ đúng khi được hiệu chỉnh bởi một hệ số tỷ lệ (hệ số *Van't Hoff* i):

$$\Delta T_s = i.K_s.m$$

$\Delta T_{kt} = i.K_{kt}.m$

$\Pi = i.c.R.T$

Hệ số *Van't Hoff* i đặc trưng cho sự gia tăng số tiểu phân (ion, phân tử không phân ly) của dung dịch điện ly.

Hệ số i được định nghĩa như sau:

$$i = \frac{\text{Tổng số tiểu phân (ion + phân tử) sau khi phân ly}}{\text{Tổng số tiểu phân (phân tử) ban đầu}}$$

Đối với dung dịch điện ly $i > 1$.

Đối với dung dịch không điện ly $i = 1$.

Tổng quát: $i \geq 1$

Liên hệ giữa i và α:

Xét trường hợp đơn giản $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ như ở (b), ta có:

$$i = \frac{C_o.(1-\alpha) + \alpha.C_o + \alpha.C_o}{C_o}$$

Do đó: $\alpha = i - 1$ (10-7)

❖ Nếu xét tổng quát cho một chất điện ly có cấu tạo: $A_{\nu_+}^{z^+} B_{\nu_-}^{z^-}$ phân ly theo phương trình phản ứng:

$$A_{\nu_+}^{z^+} B_{\nu_-}^{z^-} \rightleftharpoons \nu_+ . A^{z^+} + \nu_- . B^{z^-} \quad , \qquad (c)$$

trong đó, ν_+ : hệ số tỷ lượng cation;

ν_- : hệ số tỷ lượng anion;

z^+ : điện tích của cation;

z^- : điện tích của anion.

Dĩ nhiên: $\nu_+.z^+ = \nu_-.z^- = n$

Ví dụ: $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2\,Al^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$

$\nu_+ = 2,\ z^+ = 3,\ \nu_- = 3,\ z^- = 2$

$\nu_+.z^+ = 2 \times 3 = \nu_-.z^- = 3 \times 2 = 6$

Tương ứng với (c), chúng ta có hằng số phân ly:

$$K_c = \frac{[A^{z+}]^{\nu_+} . [B^{z-}]^{\nu_-}}{[A_{\nu_+} . B_{\nu_-}]} \qquad (10\text{-}4')$$

$$K_a = \frac{[a_{A^{z+}}]^{\nu_+} . [a_{B^{z-}}]^{\nu_-}}{a_{A_{\nu_+} . B_{\nu_-}}} \qquad (10\text{-}5')$$

Liên hệ giữa K_c và α:

$$K_c = \nu_+^{\nu_+} . \nu_-^{\nu_-} . C_0^{(\nu_+ + \nu_- - 1)} . \frac{\alpha^{\nu_+ + \nu_-}}{1 - \alpha} \qquad (10\text{-}6')$$

Hệ số *Van't Hoff* i:

$$i = (\nu_+ + \nu_- - 1).\alpha + 1$$

Hay:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu_+ + \nu_- - 1} \qquad (10\text{-}7')$$

❖

(iii). Chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh

Dựa vào các tính chất trên người ta phân biệt các chất điện ly thành:

- *Chất điện ly yếu:* Đó là các chất điện ly có độ phân ly α nhỏ, $\alpha << 1$. Các axit và bazơ hữu cơ, một số muối vô cơ như $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(SCN)_3$... là các chất điện ly yếu.

Hằng số phân ly của các chất điện ly yếu không phụ thuộc vào nồng độ, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Trong khi đó, độ phân ly α và hệ số *Van't Hoff* luôn phụ thuộc vào nồng độ:

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

$$1 \leq i$$

Tăng nồng độ

Chất điện ly mạnh: Đó là các chất điện ly phân ly hoàn toàn $\alpha = 1$. Điển hình là các dung dịch nước của axit và bazơ vô cơ như HCl, H_2SO_4, HNO_3,..., các bazơ: LiOH, KOH, NaOH... và các muối vô cơ NaCl, KCl, Na_2SO_4, KNO_3...

Đối với các chất điện ly mạnh không còn tồn tại khái niệm hằng số phân ly, vì phản ứng phân ly là hoàn toàn và không thể biểu diễn bằng phản ứng cân bằng thuận nghịch.

Do phân ly hoàn toàn nên mật độ ion trong dung dịch điện ly đó rất lớn và do đó lực tương tác tĩnh điện giữa các ion là rất đáng kể ngay cả đối với dung dịch loãng (trong dung dịch điện ly yếu, các tương tác này có thể bỏ qua).

Hiệu ứng tương tác tĩnh điện này sẽ được thấy rõ khi khảo sát sâu hơn về dung dịch điện ly mạnh ở các phần sau.

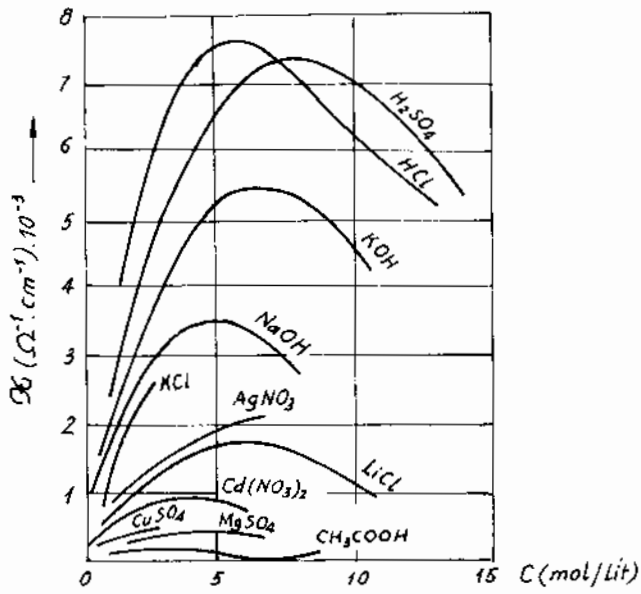
10.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện của dung dịch chất điện ly

Thực nghiệm xác nhận rằng, độ dẫn điện riêng χ của chất điện ly yếu và mạnh đều tăng theo nồng độ và đạt đến một giá trị cực đại, sau đó χ giảm khi nồng độ dung dịch điện ly tiếp tục tăng (hình 10-5).

Mặc dầu về hình thức, mối quan hệ "χ-C" của chất điện ly mạnh và yếu đều có một quy luật giống nhau. Song, bản chất của hiện tượng là hoàn toàn khác nhau.

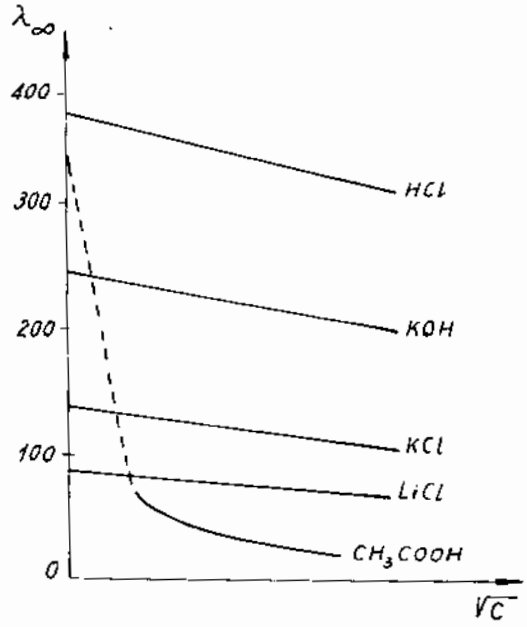
Thực vậy:

- Đối với chất điện ly mạnh: độ phân ly α luôn luôn bằng 1(α =1), nghĩa là, sự phân ly ion xảy ra một cách hoàn toàn. Khi tăng nồng độ làm cho số lượng ion trong dung dịch tăng nên làm cho χ tăng. Nhưng, nếu nồng độ tăng đến mức làm cho nồng độ ion quá lớn, sự tương tác tĩnh điện giữa các ion là đáng kể, dẫn đến cản trở sự chuyển động của các ion, và do đó, làm giảm độ dẫn điện riêng χ.



Hình 10-5. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng χ vào nồng độ dung dịch điện ly.

Đối với chất điện ly yếu: khi nồng độ loãng, độ phân ly của chất điện ly yếu là lớn nhất. Tăng nồng độ làm tăng số lượng ion, mặt khác, làm α giảm. Mối quan hệ giữa sự tăng số ion và sự giảm α sẽ đạt được giá trị tối ưu ở C_{max}. Sau giá trị C_{max}, sự giảm α giữ vai trò quyết định, α trở nên rất nhỏ nên số ion trong dung dịch giảm, do đó λ giảm.



Hình 10-6. Sự phụ thuộc của λ vào nồng độ $\left(\sqrt{C}\right)$, $(\text{đlg.l}^{-1})^{1/2}$.

Kohlraush đã đưa ra một công thức thực nghiệm (1900) liên hệ giữa độ dẫn điện đương lượng và nồng độ chất điện ly:

$$\lambda = \lambda_\infty - A.\sqrt{C}\,, \qquad (10\text{-}8)$$

trong đó: λ_∞: độ dẫn điện đương lượng của dung dịch điện ly vô cùng loãng;

A: hệ số.

Công thức (10-8) khá phù hợp cho các chất điện ly mạnh (xem hình 10-6). Khi tăng nồng độ $\left(\sqrt{C}\right)$, lực tương tác ion tăng, làm giảm tốc độ chuyển vận của các ion nên λ giảm.

Đối với chất điện ly yếu, khi $\sqrt{C}$ giảm thì α tăng dẫn đến số ion tăng. Đặc biệt, khi dung dịch vô cùng loãng α tăng đột ngột ($\alpha \rightarrow 1$) do đó λ tăng một cách rõ rệt.

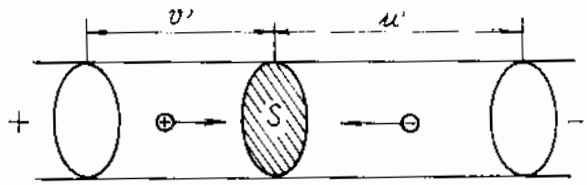
10.2. LINH ĐỘ ION VÀ ĐỊNH LUẬT CHUYỂN ĐỘNG ĐỘC LẬP CỦA ION TRONG DUNG DỊCH VÔ CÙNG LOÃNG. SỐ CHUYỂN VẬN ION

10.2.1. Linh độ ion và định luật *Kohlrausch*

Như chúng ta đã biết, dòng điện được chuyển vận qua dung dịch điện ly là nhờ các ion chuyển động có hướng dưới tác dụng của điện trường giữa hai điện cực.

Do đó, giữa độ dẫn điện, nồng độ ion và vận tốc chuyển vận của các ion có mối liên hệ chặt chẽ.

Xét một hình trụ dựng chất điện ly, có tiết diện ngang S, đặt giữa hai cực có khoảng cách l (Hình 10-7).



Hình 10-7. Sơ đồ chuyển vận ion trong dung dịch điện ly dưới tác dụng của điện trường.

Điện lượng chuyển qua dung dịch trong 1 đơn vị thời gian (s) là dòng điện I được chuyển tải do các cation và các anion:

$$I = I_+ + I_- \qquad (a)$$

với I: dòng điện qua dung dịch;

I_+: dòng điện do các cation chuyển tải;

I_-: dây điện do các anion chuyển tải.

Nếu gọi tốc độ của cation là u' (cm/s), tốc độ của anion là v'(cm/s), nồng độ đương lượng của ion C_i (đlg/cm^3).

Trong thời gian 1s, số cation chuyển qua tiết diện S bằng $n_+ = S.u'.C_+$.

Theo định luật *Faraday*, một đương lượng gam ion chuyển tải một điện lượng F = 96487 *culông* (96500).

Do đó: $I_+ = S.u'.C_+.F$ (b)

Tương tự, ta có:

$$I_- = S.v'.C_-.F \qquad (c)$$

Từ (a), ta có: $I = (u' + v').S.C_i.F$ (d)

vì $C_+ = C_- = C_i$.

Vận tốc u' và v' phụ thuộc vào bản chất ion, cường độ điện trường, nồng độ, nhiệt độ và độ nhớt của dung dịch.

Nếu các yếu tố: nồng độ, nhiệt độ, độ nhớt,... được chọn sao cho không ảnh hưởng đến tốc độ của ion, thì u' và v' chỉ phụ thuộc vào cường độ điện trường, nghĩa là:

$$u' = u.\frac{E}{l} \text{ và } v' = v.\frac{E}{l}, \qquad (e)$$

với l: khoảng cách giữa hai điện cực [cm]

E: hiệu điện thế giữa hai điện cực [von];

u, v là các hệ số tỷ lệ. Đó chính là tốc độ của ion khi cường độ điện trường bằng 1 [V/cm] : u và v còn được gọi là *tốc độ tuyệt đối* của cation và anion [$cm^2.V^{-1}s^{-1}$]. Từ (d) và (e) ta có:

$$I = \frac{(u + v).C_i.S.F.E}{l} \qquad (g)$$

Theo định luật *Ohm*:

$$I = \frac{E}{R} = E.\frac{1}{R} \qquad (h)$$

Theo (10-1) thì:

$$\frac{1}{R} = \varkappa.\frac{S}{l} \qquad (i)$$

Mặt khác từ (10-3), ta có:

$$\varkappa = \frac{\lambda.C}{1000} \qquad (k)$$

Từ (g), (h), (i) và (k):

$$E.\frac{1}{R} = E.\varkappa.\frac{S}{l} = E.\frac{\lambda.C}{1.000}.\frac{S}{l} = \frac{(u + v).C_i.S.F.E}{l} \qquad (l)$$

Từ (!) ta có:

$$\lambda = (u + v).F.\frac{C_i}{C}.1000 \qquad (10\text{-}9)$$

Đối với chất điện ly mạnh, sự phân ly ion là hoàn toàn ($\alpha = 1$) do đó tỷ số $\frac{C_i}{C}.1000 = 1$ (chú ý: C_i trong (d), (g), (l) và (10-9) biểu diễn bằng đơn vị đlg/cm^3, còn C trong (10-3), (k) và (l), đơn vị đlg/l). Đối với chất điện ly yếu $1000.\frac{C_i}{C} = \alpha$.

Nếu ký hiệu $\lambda_+ = u.F$ và $\lambda_- = v.F$ (10-10)

và gọi λ_+ là *linh độ của cation*, λ_- là *linh độ của anion*.

Như vậy, đối với chất điện ly mạnh:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (10\text{-}11)$$

Đối với chất điện ly yếu :

$$\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-).\alpha \qquad (10\text{-}12)$$

Trong dung dịch vô cùng loãng, $\lambda_+ \rightarrow \lambda_{+\infty}$, $\lambda_- \rightarrow \lambda_{-\infty}$ và $\alpha \rightarrow 1$

Do đó, đối với mọi chất điện ly (yếu và mạnh):

$$\lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} \qquad (10\text{-}13)$$

Như vậy, *trong một dung dịch vô cùng loãng độ dẫn điện đương lượng của chất điện ly bằng tổng linh độ của các anion và cation trong dung dịch*. Đó là nội dung về định luật chuyển động độc lập ion của *Kohlrausch*.

(10-13) là biểu thức toán của định luật *Kohlrausch*, trong đó các đại lượng $\lambda_{+\infty}$, $\lambda_{-\infty}$ được biểu diễn bằng đơn vị như của λ_∞ (đlg^{-1}.Ω^{-1}.cm^2).

λ_∞: độ dẫn điện đương lượng giới hạn.

$\lambda_{-\infty}$: linh độ anion giới hạn.

$\lambda_{+\infty}$: linh độ cation giới hạn.

Từ (10-11), (10-12) và (10-13) có thể thấy rằng:

- Đối với chất điện ly yếu, nếu bỏ qua ảnh hưởng của nồng độ đến linh độ của ion, và chấp nhận rằng khi pha loãng độ dẫn điện tăng chỉ do độ phân ly thì:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad (10\text{-}14)$$

- Đối với chất điện ly mạnh, tuy α luôn luôn bằng 1, nhưng λ_+ và λ_- phụ thuộc vào nồng độ nên $\lambda_+ \neq \lambda_{+\infty}$ và $\lambda_- \neq \lambda_{-\infty}$. Để đặc trưng sự sai khác đó người ta đưa ra hệ số dẫn điện f_λ.

$$f_\lambda = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad (10\text{-}15)$$

Khi dung dịch vô cùng loãng $f_\lambda \to 1$ và $\lambda \to \lambda_\infty$.

Một điều đáng chú ý nữa là: Độ dẫn điện đương lượng λ_∞ của chất điện ly mạnh thường xác định bằng phương pháp ngoại suy đồ thị "$\lambda \to \sqrt{C}$". Còn đối với các chất điện ly yếu việc ngoại suy không thể thực hiện được, nên thường tính toán gián tiếp qua λ_∞ của các chất điện ly mạnh theo định luật độc lập chuyển động ion của *Kohlrausch*.

Ví dụ: Tính λ_∞ của CH_3COOH ở 25°C. Biết rằng:

$\lambda_\infty^{HCl} = 426{,}1$ $[\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2]$

$\lambda_\infty^{CH_3COONa} = 91{,}0$ $[\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2]$

$\lambda_\infty^{NaCl} = 126{,}5$ $[\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2]$

Giải: Ta có:

$$\left(\lambda_\infty^{H^+} + \lambda_\infty^{Cl^-}\right) + \left(\lambda_\infty^{Na^+} + \lambda_\infty^{CH_3COO^-}\right) - \left(\lambda_\infty^{Na^+} + \lambda_\infty^{Cl^-}\right) = \lambda_\infty^{H^+} + \lambda_\infty^{CH_3COO^-}$$

Hoặc:

$$\lambda_\infty^{HCl} + \lambda_\infty^{CH_3COONa} - \lambda_\infty^{NaCl} = \lambda_\infty^{CH_3COOH}$$

Thay số:

$$426{,}1 + 91{,}0 - 126{,}5 = 390$$

$\lambda_\infty^{CH_3COOH} = 390$ $[\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2]$

- *Nhận xét*:

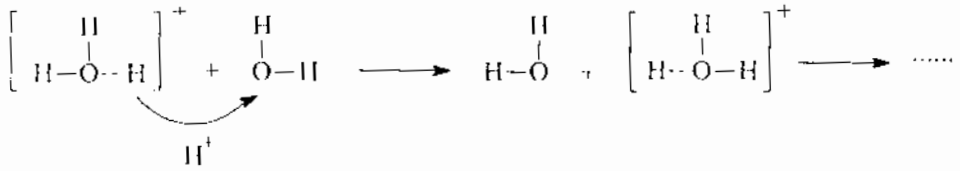
Người ta nhận thấy rằng, trong dung dịch nước, ion H^+ và OH^- có linh độ khá lớn, nghĩa là tốc độ tuyệt đối khá lớn so với nhiều ion khác (xem bảng 10-1).

Bảng 10-1. Tốc độ tuyệt đối của một số ion trong dung dịch nước ở 298K ($V^{-1}.s^{-1}.cm^2$)

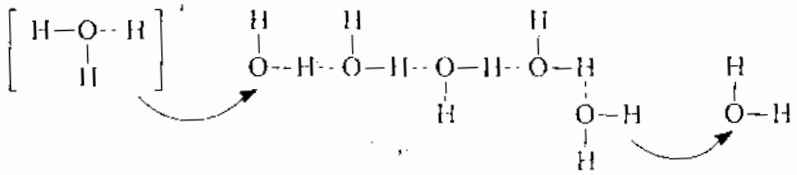
Ion	u.10^5	Ion	v.10^5
Li^+	40,1	Cl^-	79,0
Na^+	52,0	Br^-	81,2
H^+	363	OH^-	205
Ca^{2+}	61,6	NO_3^-	74,0
Ba^{2+}	66	SO_4^{2-}	82,0

Sở dĩ, OH^- và H^+ có tốc độ lớn "bất thường" như thế là do chúng chuyển động trong dung dịch nước không theo cơ chế dịch chuyển bình thường, mà theo cơ chế "nhảy bước":

Ví dụ: ion (H_3O^+) và phân tử H_2O đứng cạnh nhau nhường proton cho nhau:



Dựa trên cấu tạo phân tử nước, thì việc trao đổi H^+ giữa H_3O^+ và H_2O kế cận, cần vượt qua một "quãng đường" cỡ 0,86Å nhưng thực tế, đã tương ứng với một sự dịch chuyển của ion H_3O^+ khoảng 3,1Å. Hơn nữa, sự chuyển động của proton còn có thể thực hiện qua một tổ hợp các phân tử H_2O như:



Do đó, các proton có thể "nhảy bước" một quãng khá dài qua các phân tử hoặc cụm phân tử nước để dịch chuyển rất nhanh trong dung dịch dưới tác dụng của điện trường.

Đó là lý do vì sao H^+ có tốc độ tuyệt đối rất lớn so với các ion khác.

Đối với OH^-, cũng được giải thích tương tự.

Bảng 10-2. Linh độ giới hạn của các ion thường gặp

Cation	$\lambda_{+,\infty}$ (Ω^{-1}.dlg^{-1}.cm^2)	Anion	$\lambda_{-,\infty}$ (Ω^{-1}.dlg^{-1}.cm^2)
H^+	349,82	OH^-	198,0
Li^+	38,69	Cl^-	76,34
Na^+	50,11	Br^-	78,4
K^+	73,52	I^-	76,8
NH_4^+	73,40	NO_3^-	71,44
Ag^+	61,92	CH_3COO^-	40,9
1/2 Cu^{2+}	51,60	ClO_4^-	68,0
1/2 Ba^{2+}	63,64	1/2 SO_4^{2-}	79,8
1/2 Mg^{2+}	53,06	1/2 CrO_4^{2-}	83
1/3 Fe^{3+}	53,5		

10.2.2. Số chuyển vận ion

(i). Định nghĩa

Trong dung dịch điện ly, dưới tác dụng của điện trường, các ion (cation và anion) là tác nhân tải điện. Tại một nồng độ nhất định, khả năng tải điện của các ion, dĩ nhiên, được quết định bởi tốc độ chuyển động của chúng.

Phần điện lượng do mỗi loại ion chuyển tải so với tổng số điện lượng chuyển qua dung dịch điện ly được gọi là số chuyển vận ion.

Nếu ký hiệu t_+ là số chuyển vận của cation.

I_+ là điện lượng do các cation chuyển tải.

I là điện lượng tổng cộng chuyển qua dung dịch điện ly.

Ta có định nghĩa số chuyển vận cation là:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \qquad (10\text{-}16)$$

Tương tự, đối với anion:

$$t_- = \frac{I_-}{I} \qquad (10\text{-}17)$$

Vì $I_+ + I_- = I$, do đó:

$$t_+ + t_- = \frac{I_+ + I_-}{I} = 1$$

Như ở mục 10.2.1, kết hợp (b), (c) và (e), ta có:

$$I_+ = u.C_t.S.F.\frac{E}{l} \qquad I_- = v.C_t.S.F.\frac{E}{l}$$

$$I = (u + v).C_t.S.F.\frac{E}{l}$$

(các ký hiệu giữ nguyên như ở mục 10.2.1)

Do đó:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{u}{u+v} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$
$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v}{v+u} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad (10\text{-}18)$$

Như vậy, số chuyển vận ion bằng tỷ số của tốc độ ion (hoặc linh độ ion) so với tổng tốc độ của các ion (tổng linh độ ion). Hay nói một cách khác, ion nào có tốc độ càng lớn thì khả năng chuyển tải điện lượng càng lớn.

Từ (10-18) có thể tính toán được số vận chuyển ion nếu biết được linh độ của ion. Ngược lại, nếu xác định thực nghiệm được t_+ và t_-, chúng ta có thể tính toán được linh độ ion.

$$\lambda_+ = t_+.(\lambda_+ + \lambda_-) = t_+.\lambda$$

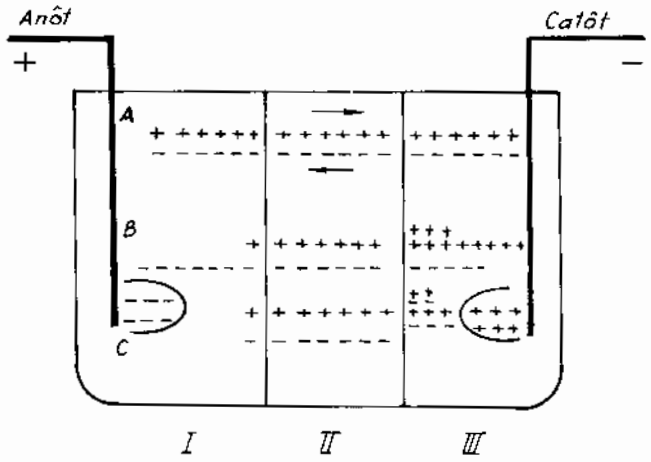
$$\lambda_- = t_-.(\lambda_+ + \lambda_-) = t_-.\lambda$$

Cần lưu ý rằng, số chuyển vận ion không đặc trưng riêng cho từng ion, mà nó còn phụ thuộc vào linh độ của ion cặp đôi.

Ví dụ:

Chất điện ly	KCl	NaCl	LiCl	HCl
t_- (Cl.)	0,506	0,604	0,670	0,170

(ii). Cách xác định số vận chuyển ion



Hình 10-8. Sơ đồ chuyển dịch điện tích của các ion
(xác định số chuyển vận theo phương pháp *Hittorf*).

Số chuyển vận ion được xác định thực nghiệm bằng phương pháp *Hittorf* (1854).

Hình 10-8 mô tả sự chuyển động của các ion trong dung dịch HCl khi xảy ra điện phân.

Giả sử, chúng ta hình dung một bình điện phân được chia thành ba miền:

I - miền anot.

II - miền trung gian.

III - miền catot.

A. Trước khi điện phân: nồng độ của HCl trong 3 miền như nhau (ký hiệu $H^+(+)$, $Cl^-(-)$, HCl(±)). Mỗi miền đều có 6 cặp ±.

B. Dưới tác dụng của điện trường, H^+ chuyển về catot, giả sử, với tốc độ gấp 5 lần so với Cl^- chuyển về anot (u/v = 5). Kết quả là ở miền anot I dư 6 điện tích âm (− − − − − −), ở miền catot dư 6 điện tích dương (+ + + + + +). Các điện tích dư này phản ứng ở điện cực:

- tại anot: $6Cl^- - 6e = 6Cl \rightarrow 3Cl_2 \uparrow$
- tại catot: $6H^+ + 6e = 6H \rightarrow 3H_2 \uparrow$

C. Sau khi điện phân:

- Ở miền trung gian II: nồng độ của HCl không thay đổi

– Ở miền anot I: nồng độ của HCl giảm

$$\Delta n_a = 6 - 1 = 5$$

– Ở miền catot III: nồng độ của HCl giảm

$$\Delta n_c = 6 - 5 = 1$$

Như vậy, $\frac{u}{v} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = 5$

Từ (10-18), ta có:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u}{v} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} \qquad (10\text{-}19)$$

Từ (10-19), ta có:

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_a + \Delta n_c} = \frac{5}{5+1} = \frac{5}{6} = 0{,}83$$

$$t_- = \frac{\Delta n_c}{\Delta n_a + \Delta n_c} = \frac{1}{5+1} = \frac{1}{6} = 0{,}17$$

(hoặc: $t_- = 1 - 0{,}83 = 0{,}17$).

Xác định thực nghiệm biến thiên nồng độ tại 2 miền I và III: Δn_a và Δn_c, chúng ta sẽ tính được các số vận chuyển t_+ và t_- của các ion.

10.3. DUNG DỊCH ĐIỆN LY MẠNH

10.3.1. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Trong dung dịch điện ly mạnh, luôn tồn tại các lực tương tác tĩnh điện giữa các ion. Do đó, các tính chất nhiệt động của dung dịch điện ly mạnh thường sai khác so với dung dịch lý tưởng.

Để hiệu chỉnh sự sai khác đó, người ta thay thế giá trị nồng độ bằng *hoạt độ* trong các biểu thức tính toán tính chất dung dịch.

Mối quan hệ giữa hoạt độ và nồng độ như sau:

$$a = \gamma_\pm . C , \qquad (10\text{-}20)$$

trong đó: a: hoạt độ của chất điện ly;

C: nồng độ của các chất điện ly;

$\gamma_{\pm}$: hệ số hoạt độ trung bình.

Đối với những dung dịch vô cùng loãng $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ và do đó $a \rightarrow C$.

$\gamma_{\pm}$ phản ánh sự tương tác tĩnh điện chung (trung bình) của các cation và anion tồn tại đồng thời trong dung dịch điện ly. Thực ra, trong thực tế người ta không thể tách riêng rẽ anion và cation để xác định thực nghiệm hệ số hoạt độ của anion γ_- hoặc của cation γ_+. Mối tương tác tổng cộng của cation và anion được đặc trưng bởi một đại lượng gọi là *lực ion I*. I được xác định bởi biểu thức:

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \cdot \sum \mathbf{C_i} \cdot \mathbf{z_i^2} \,. \qquad (10\text{-}21)$$

trong đó, C_i: nồng độ của ion i [ion g/l] ;

z_i: hoá trị của ion.

Khi nồng độ không lớn (< 0,05 dlg/l), người ta có thể xác định hệ số hoạt độ trung bình theo công thức:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A.\sqrt{I} \,. \qquad (10\text{-}22)$$

ở đây, A: hệ số phụ thuộc nhiệt độ, hằng số điện môi của dung môi và hoá trị của các ion của chất điện ly.

Đối với dung dịch nước của chất điện ly lưỡng phân (kiểu KCl), ở 298K, công thức (10-22) có dạng: $\ln \gamma_{\pm} = - 0{,}5077 \sqrt{C}$.

Mặt khác, hệ số hoạt độ trung bình $\gamma_{\pm}$ có thể được xác định bằng nhiều phương pháp thực nghiệm khác như đo áp suất hơi bão hoà, đo độ giảm nhiệt độ kết tinh, đo độ tăng điểm sôi,... Dựa vào kết quả thực nghiệm và kết quả tính toán theo nồng độ như dung dịch lý tưởng, chúng ta có thể xác định sự sai khác giữa thực nghiệm và tính toán, nghĩa là, có thể xác định được $\gamma_{\pm}$.

❖ Trong công thức (10-20) tuỳ thuộc vào cách biểu diễn khác nhau nồng độ của chất điện ly mà chúng ta có các mối quan hệ giữa nồng độ và hoạt độ tương xứng (bảng 10-3).

Do đó, ta có các dạng:

$$a_c = \gamma_{\pm}.C \qquad a_m = \gamma_{\pm}.m \qquad a_N = \gamma_{\pm}.N \qquad (10\text{-}20')$$

Bảng 10-3. Biểu diễn thành phần dung dịch qua nồng độ và hoạt độ

Cách biểu diễn nồng độ	Đơn vị đo nồng độ	Ký hiệu	
		Nồng độ	Hoạt độ
mol/l	$\frac{\text{mol chất tan}}{\text{1 lít dung dịch}}$	C	a_c
molan	$\frac{\text{mol chất tan}}{\text{1.000 g dung môi}}$	m	a_m
mol phần (phân tử phần)	$\frac{\text{số mol chất tan}}{\text{số mol chất tan + số mol dung môi}}$	N	a_N

- Khi chất điện ly phân ly thành các ion, thì ứng với một nồng độ chất điện ly, chúng ta có thể xác định được nồng độ của từng loại ion. Giả sử, nồng độ của cation là m_+, anion là m_-, thì sẽ có các giá trị hoạt độ cation a_+ và anion a_- tương ứng. Vì là dung dịch không lý tưởng nên $a_+ \neq m_+$ và $a_- \neq m_-$, hay nói một cách khác giữa a_+ và m_+, a_- và m_- cũng có mối liên hệ:

$$a_+ = \gamma_+ . m_+ \qquad a_- = \gamma_- . m_-$$

trong đó: γ_+: hệ số hoạt độ của cation;

γ_-: hệ số hoạt độ của anion.

Trong thực tế người ta cũng không thể xác định được a_+ và a_- riêng rẽ, do đó, cũng phải đưa ra một khái niệm hoạt độ ion trung bình $a_\pm$.

$$a_\pm = \gamma_\pm . m_\pm ,$$

với, $\gamma_\pm$: hệ số hoạt động ion trung bình;

$m_\pm$: nồng độ ion trung bình.

Nếu một chất điện ly có dạng $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ phân ly theo sơ đồ:

$$A_{\nu_+} B_{\nu_-} = \nu_+ . A^{z^+} + \nu_- . B^{z^-}$$

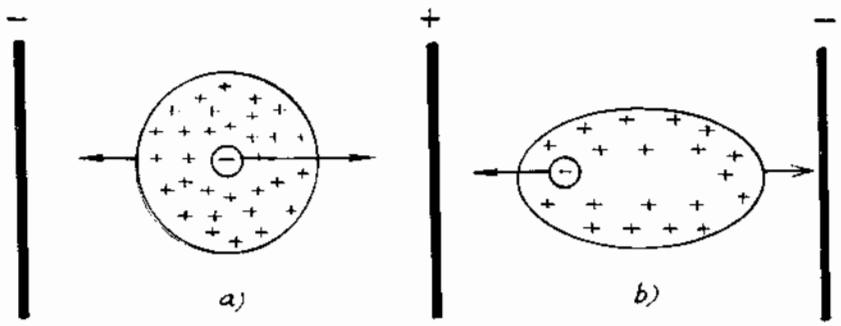
thì chúng ta có mối quan hệ giữa các đại lượng nêu trên như sau:

$$\left.\begin{aligned} a &= a_+^{\nu_+} . a_-^{\nu_-} = a_\pm^{(\nu_+ + \nu_-)} \\ \gamma_\pm &= \left(\gamma_+^{\nu_+} . \gamma_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \\ m_\pm &= \left[(\nu_+ . m_+)^{\nu_+} . (\nu_- . m_-)^{\nu_-}\right]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \end{aligned}\right\} \quad \text{❖} \qquad (10\text{-}22)$$

10.3.2. Hiệu ứng điện di và hiệu ứng bất đối

Sự chuyển động của các ion trong dung dịch điện ly mạnh, dưới tác động của một điện trường, bị cản trở bởi hai lực: lực điện di (*electrophoretic force*) và lực bất đối (*relaxation force*). Theo quan niệm của *Debye - Hückel* và của *L. Onsager* (1926) thì: mỗi một ion trong dung dịch điện ly mạnh được bao quanh bởi một "đám mây" các ion đối. Vì thế dưới tác dụng của điện trường, ion trung tâm chuyển về cực này, thì "đám mây" ion đối lại chuyển về cực khác (hình 10-9a). Do đó, "đám mây" tạo ra một lực kéo ion trung tâm ngược lại với hướng chuyển động của nó. Người ta gọi lực đó là *lực điện di*.

Khi ion trung tâm và "đám mây" ion chuyển động theo hai hướng ngược nhau, tách xa nhau với một khoảng cách nào đó, "đám mây" cũ bị phá huỷ và lập tức xuất hiện "đám mây" mới. Như vậy, luôn luôn có sự hình thành và "tan rã" của "đám mây" ion đối. Vì sự "tan rã" không tức thời, nên trong một khoảng thời gian nào đó mật độ ion của đám mây phía sau ion trung tâm (xét theo hướng chuyển động của ion trung tâm) luôn luôn lớn hơn phía trước, tạo nên một "đám mây" ion đối *bất đối xứng* (hình 10-9b). Lực cản xuất hiện do tính bất đối xứng của "đám mây" khi ion trung tâm chuyển động theo hướng của điện trường được gọi là *lực bất đối*.



Hình 10-9. Sơ đồ minh hoạ hiệu ứng điện di (a) và hiệu ứng bất đối (b).

Nếu ký hiệu ảnh hưởng của lực điện di đến độ dẫn điện đương lượng là λ_{dd} và của lực bất đối là λ_{bd}, thì chúng ta có thể viết:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \lambda_{dd} - \lambda_{bd}$$

Khi không có ảnh hưởng của lực điện di và bất đối ($\lambda_{dd} = \lambda_{bd} = 0$) thì độ dẫn điện đương lượng bằng $\lambda = \lambda_{\infty}$.

Các yếu tố ảnh hưởng đến λ_{dd} và λ_{hd}.

- Nồng độ của dung dịch điện ly: khi nồng độ các ion giảm thì mật độ đám mây ion giảm, ở nồng độ vô cùng loãng thì không còn đám mây ion, do đó λ_{dd} và $\lambda_{hd} \rightarrow 0$ và $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$.
- Điện thế giữa hai điện cực: tăng điện thế giữa hai điện cực làm tốc độ chuyển động của các ion tăng. Tốc độ của các ion càng tăng thì khả năng hình thành "đám mây" ion càng nhỏ, do đó, λ_{dd} và λ_{hd} càng nhỏ. Khi điện thế khá lớn, "đám mây" ion hoàn toàn bị phá huỷ, do đó λ_{dd} và $\lambda_{hd} \rightarrow 0$.

Năm 1927, nhà bác học Đức *M. Wien*, lần đầu tiên phát hiện sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng với điện thế E, $\lambda = \varphi(E)$, E càng tăng thì λ càng tăng. Do đó, quan hệ $\lambda = \varphi(E)$ được gọi là hiệu ứng *Wien*.

- Tần số của dòng điện xoay chiều: khi tần số ν càng tăng thì tính bất đối xứng của đám mây ion giảm, tần số γ cỡ $10^4 s^{-1}$ thì hiệu ứng bất đối hoàn toàn bị xoá bỏ. $\lambda_{hd} \rightarrow 0$.

Sự phụ thuộc $\lambda = \varphi(\nu)$ được *Debye* và *Fal Kenhagen* tiên đoán bằng lý thuyết năm 1928 và được gọi là hiệu ứng *tán xạ độ dẫn điện* (*dispersion effect*).

Như vậy, khi đo λ ở tần số cao của dòng điện thì $\lambda_{hd} = 0$, do đó, chúng ta có thể xác định riêng rẽ λ_{dd}, λ_{hd} bằng các thực nghiệm thích hợp.

10.4. MỘT SỐ ỨNG DỤNG VỀ PHÉP ĐO ĐỘ DẪN ĐIỆN

10.4.1. Xác định độ dẫn điện đương lượng

- Đối với chất điện ly mạnh, áp dụng công thức *Kohlrausch* (9-8)

$$\lambda = \lambda_\infty - \Lambda\sqrt{C}$$

Đo độ dẫn điện phụ thuộc nồng độ trong khoảng giới hạn $C < 10^{-2}$ mol.l^{-1}, xây dựng đồ thị "$\lambda - \sqrt{C}$" và ngoại suy đến nồng độ C = 0. Chúng ta sẽ tìm được giá trị λ_∞.

- Đối với chất điện ly yếu, không áp dụng được công thức *Kohlrauch* (10-8) mà có thể xác định λ_∞ của một chất điện ly yếu thông qua λ_∞ của các chất điện ly mạnh (như ví dụ mục 10.2.1 tính λ_∞ của CH_3COOH) dựa trên định luật chuyển động độc lập ion của *Kohlrausch* (10-13).

Chú ý: Phép đo độ dẫn điện chỉ cho phép xác định λ, λ_∞ của chất điện ly. Muốn xác định độ dẫn điện đương lượng của từng ion phải biết được số chuyển vận t_+, t_-, vì:

$$\lambda_+ = t_+.\lambda \qquad \lambda_- = t_-.\lambda$$

10.4.2. Xác định độ phân ly α và hằng số phân ly của chất điện ly yếu

Trước hết xác định R của dung dịch sau đó xác định $\mathcal{K}$ và λ.

λ_∞ của chất điện ly yếu tính theo định luật độc lập chuyển động ion của *Kohlrausch* (10-13).

Từ đó, có thể xác định α theo (10-14):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Dưới đây là một vài số liệu thực nghiệm (bảng 10-4).

Bảng 10-4. Độ phân ly α của một số chất điện ly yếu

Chất điện ly	λ_∞**(298 K)** $\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		
		0,005 mol.l^{-1}	0,01 mol.l^{-1}	0,1 mol.l^{-1}
CH_3COOH	390,72	0,057	0,041	0,0134
NH_4OH	271,0	0,055	0,041	0,0134
$MgSO_4$	133,06	0,740	0,669	0,449
$K_4Fe(CN)_6$	184,5	0,889	0,853	0,530

Biết $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ có thể xác định hằng số phân ly (10-6):

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}.C_0 = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty.(\lambda_\infty - \lambda)}.C_0$$

Ví dụ: từ số liệu của bảng 10-4, chúng ta có thể tính được hằng số phân ly của CH_3COOH ở 298K và tại C_0 = 0,005 mol l^{-1}:

$$\lambda = \alpha.\lambda_\infty = 0,057.\ 390,72 = 22,27$$

$$K_c = \frac{22,27^2.0,005}{390,72.(390,72 - 22,27)} = 1,72.10^{-5}$$

Tại C_0 = 0,01 mol.l^{-1}

$$\lambda = 0{,}041.390{,}72 = 16{,}019$$

$$K_c = \frac{(16{,}019)^2.0{,}01}{390{,}72.(390{,}72 - 16{,}019)} = 1{,}75.10^{-5}$$

Tại $C_o = 0{,}1$ mol.l^{-1}:

$$\lambda = 0{,}0134.390{,}72 = 5{,}235$$

$$K_c = \frac{(5{,}235)^2.0{,}1}{390{,}72.(390{,}72 - 5{,}235)} = 1{,}8.10^{-5}$$

Các giá trị K_c tính cho 3 giá trị C_o đều xấp xỉ như nhau:

$$K_c = 1{,}72.10^{-5} \approx 1{,}75.10^{-5} \approx 1{,}8.10^{-5}.$$

Các số liệu thực nghiệm thu được ở bảng 10-4 là hoàn toàn chính xác.

10.4.3. Phép chuẩn độ bằng độ dẫn điện

Phương pháp này được ứng dụng cho các trường hợp dung dịch cần chuẩn độ có màu hoặc bị đục.

Nguyên tắc cơ bản của phương pháp là thay thế một trong các ion của chất cần định phân bằng ion của chất định phân mà linh độ của các ion đó khá khác biệt nhau.

Ví dụ 1: Chuẩn độ một axit mạnh (HCl) bằng một bazơ mạnh (NaOH):

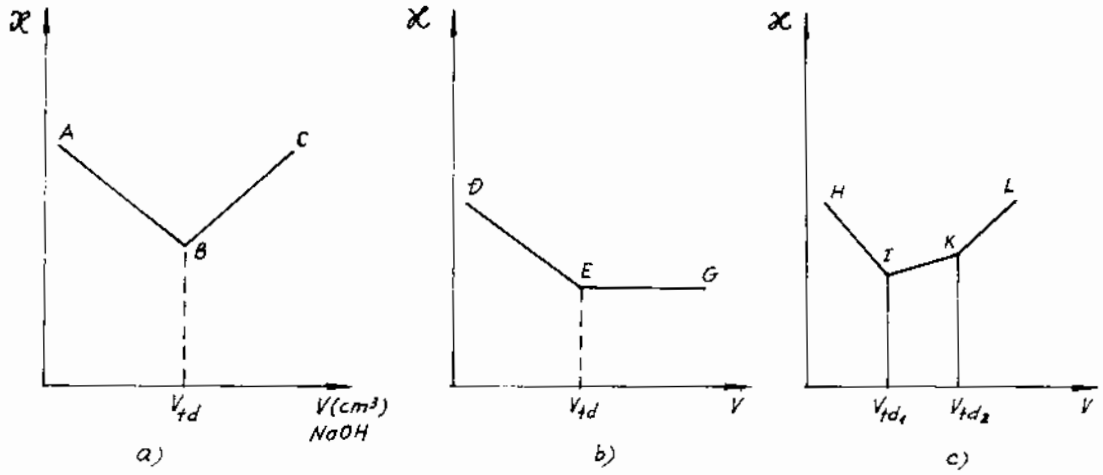
$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = H_2O + Na^+ + Cl^-$$

- Trước khi định phân, dung dịch chỉ bao gồm các ion H^+ và Cl^-.
- Thêm dần NaOH vào hệ thì xảy ra phản ứng $H^+ + OH^- = H_2O$

H_2O là chất kém phân ly, do đó lượng ion H^+ được thay thế dần bằng các ion Na^+. Nhưng linh độ của H^+ rất lớn so với của Na^+. ($\lambda_\infty^{H^+} = 349{,}1; \lambda_\infty^{Na^+} = 50{,}1$) do đó độ dẫn điện của hệ giảm dần (hình 10-10a).

Sau điểm tương đương, lượng NaOH thêm vào làm tăng đột ngột độ dẫn điện (đoạn BC), vì ion OH^- có linh độ khá lớn ($\lambda_\infty^{OH^-} = 198{,}0$).

B là điểm tương đương, ứng với thể tích V_{td} của NaOH được dùng để định phân. Từ đó, chúng ta sẽ xác định được nồng độ của HCl.



Hình 10-10. Minh hoạ sự định phân bằng phương pháp đo độ dẫn điện.

Khi định phân một bazơ mạnh bằng một axit mạnh chúng ta cũng có một bức tranh tương tự.

Ví dụ 2: Định phân một bazơ mạnh bằng một axit yếu:

$$NaOH + CH_3COOH = H_2O + CH_3COONa$$

$$Na^+ + OH^- + CH_3COO^- + H^+ = H_2O + CH_3COO^- + Na^+$$

Vì $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, nên sự định phân này tương đương với việc thay thế ion CH_3COO^- cho ion OH^-, mà $\lambda_\infty^{OH^-}$ lớn hơn $\lambda_\infty^{CH_3COO^-}$ nên độ dẫn điện χ của hệ giảm (đoạn DE, hình 10-10b). Sau điểm tương đương, việc thêm CH_3COOH không làm tăng đáng kể độ dẫn điện vì axit axetic là chất điện ly yếu.

Ví dụ 3: Định phân hỗn hợp axit mạnh, axit yếu (HCl, CH_3COOH) bằng một bazơ mạnh (NaOH).

Trước hết, NaOH trung hoà HCl như trường hợp (a), sau đó trung hoà CH_3COOH. Sau khi định phân hết CH_3COOH, độ dẫn điện của hệ tăng đột ngột, vì dư OH^- (Hình 10-10c).

- Đoạn HI: định phân HCl, V_{td1}: thể tích NaOH tại điểm tương đương ứng với lượng NaOH định phân axit mạnh HCl.
- Đoạn IK: định phân CH_3COOH, V_{td2} thể tích NaOH dùng để định phân cả axit mạnh và yếu.
- KL: sau điểm tương đương.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Phân biệt dây dẫn loại 1 và dây dẫn loại 2: nêu rõ bản chất dẫn điện và các đặc điểm khác.

2. Định nghĩa độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng. Phương pháp xác định độ dẫn điện riêng.

3. Phân biệt chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh: nêu rõ các điểm giống và khác nhau giữa chúng.

4. Định nghĩa về linh độ ion. Công thức (10-14) và (10-15) có thể kết hợp thành: $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha.f_\lambda$ được hay không nếu muốn biểu diễn tổng quát chung cho cả chất điện ly yếu và mạnh?

5. Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng. Giải thích mối quan hệ đó.

6. Định nghĩa số chuyển vận ion và cách xác định theo phương pháp *Hittorf*.

7. Trình bày về hiệu ứng điện di và hiệu ứng bất đối. Các yếu tố ảnh hưởng đến hai hiệu ứng đó ?

8. Trình bày nguyên tắc và các ví dụ minh hoạ về phương pháp định phân bằng độ dẫn điện.

Bài tập

1. Điện trở một dung dịch KCl 0.02 N ở 298K trong một bình đo độ dẫn điện đo được là 457,3 Ω. Biết $\varkappa_{KCl}$ = 0,002768 $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Dùng bình này đo độ dẫn điện của dung dịch $CaCl_2$ chứa 0,555 gam $CaCl_2$ trong một lít. Điện trở đo được là 1050 Ω.

Tính hằng số bình, độ dẫn điện đương lượng của dung dịch $CaCl_2$.

Đáp số: 1,265 cm^{-1}

$1,206.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$

$120,6\ \Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$

2. Độ dẫn điện đương lượng giới hạn của axit propionic ở 298K là 385,6 $\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$. Hằng số phân ly của axit này là $2,34.10^{-5}$. Tính độ dẫn điện đương lượng của dung dịch 0,05 M của axit ở cùng nhiệt độ.

Đáp số: 8,34 $\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$

3. Tính độ dẫn điện riêng của dung dịch chứa 0,001N HCl và 0,005N NaCl ở 298K. Xem các dung dịch đó là vô cùng loãng.

Đáp số: $\varkappa = 1.06.10^{-3}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$

4. Độ dẫn điện đương lượng của NH_4Cl trong dung dịch vô cùng loãng $\lambda_\infty = 149,7\ \Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$. Linh độ ion $\lambda_\infty^{OH^-} = 198$, $\lambda_\infty^{Cl^-} = 76,3$. Tính độ dẫn điện đương lượng giới hạn của NH_4OH.

Đáp số: 271,4 $\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$

5. Điện phân dung dịch KOH 0,05M trong một bình đo số vận chuyển. Sau khi điện phân, dung dịch anot cân nặng 80 gam có nồng độ 0,0456M, còn tại điện lượng kế đồng (mắc nối tiếp với bình đo số vận chuyển) thu được 47,7mg Cu kết tủa.

Tính số vận chuyển của ion K^+.

Đáp số: $t_{K^+} = 0,234$

6. Trong dung dịch NH_4Cl số chuyển vận của Cl^- (t_-) bằng 0,491. Tính tốc độ tuyệt đối và linh độ của cation nếu biết độ dẫn điện đương lượng giới hạn $\lambda_\infty = 149\ \Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$.

Đáp số: 75,8 $\Omega^{-1}.dlg^{-1}.cm^2$

$7,8.10^{-4}\ von^{-1}.sec^{-1}.cm^2$

7. Xác định lực ion của dung dịch 0,01M H_2SO_4 và 0,02M $MgSO_4$.

Đáp số: 0,11

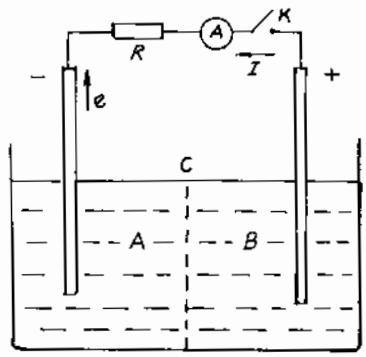
CHƯƠNG 11

ĐIỆN CỰC VÀ PIN

Trong chương 10 chúng ta đã khảo sát các tính chất của dây dẫn loại 2 - dung dịch điện ly, dưới tác dụng của một nguồn điện bên ngoài. Trong trường hợp đó, các hiện tượng xảy ra trong dung dịch và các phản ứng hoá học xảy ra trên bề mặt điện cực là do tác động của nguồn điện bên ngoài.

Trong chương này, ngược lại, chúng ta sẽ khảo sát sự xuất hiện điện thế điện cực và từ các điện cực có điện thế khác nhau có thể tạo ra các pin hoá học: chuyển hoá năng thành điện năng.

Nói chung, một pin hoá học được cấu tạo như sau (Hình 11-1):



Hình 11-1. Sơ đồ cấu tạo pin hoá học.

+: cực dương, điện cực có điện thế dương hơn điện cực bên trái;

–: cực âm, điện cực có điện thế âm hơn điện cực bên phải;

A: phần chứa dung dịch điện ly ứng với cực âm;

B: phần chứa dung dịch điện ly ứng với cực dương;

C: vách ngăn: các ion có thể chuyển vận qua lại được.

Nếu chất điện ly của phần A và B là như nhau thì không cần có vách ngăn C.

Khi đóng công tắc K, dòng điện ở mạch ngoài chạy từ cực dương (+) sang cực (−), còn electron chuyển từ cực âm sang cực dương. Ampe kế A báo hiệu giá trị dòng điện I qua phụ tải R.

Vậy, điện cực của pin là gì? Vì sao lại xuất hiện điện thế điện cực? Khi xuất hiện dòng điện ở mạch ngoài thì bên trong pin, tại các bề mặt điện cực đã xảy ra những quá trình gì?

Đó là nội dung nghiên cứu của chương 11.

11.1. ĐIỆN CỰC

11.1.1. Cơ chế xuất hiện điện thế điện cực trên bề mặt phân cách pha

Tuỳ thuộc vào bản chất và đặc điểm của hai pha tiếp xúc, người ta phân biệt: *điện thế tiếp xúc*, *điện thế khuếch tán*, *điện thế điện cực*.

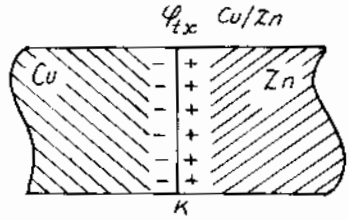
- *Điện thế tiếp xúc* (φ_{tx}) xuất hiện trên bề mặt tiếp xúc của hai pha kim loại do sự chuyển dịch electron từ một kim loại này sang một kim loại khác. Hướng chuyển dịch electron và dấu điện tích của các kim loại phụ thuộc vào *công thoát* electron từ các kim loại đó. Công cần thiết để tách electron ra khỏi lớp bề mặt ngoài cùng của kim loại được gọi là *công thoát* của kim loại. Khi tiếp xúc với nhau, bề mặt kim loại nào có *công thoát* electron nhỏ hơn sẽ tích điện dương. Trong khi đó, điện thế tiếp xúc $\varphi_{tx.A/B}$ tại bề mặt tiếp xúc của hai kim loại A và B bằng hiệu số công thoát electron A_A và A_B của hai kim loại đó:

$$\varphi_{tx.A/B} = \frac{A_A - A_B}{e},$$

trong đó, e: điện tích electron.

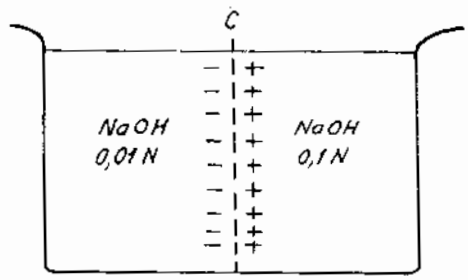
Ví dụ, công thoát electron của Zn và Cu tương ứng là $7{,}06.10^{-19}$ và $7{,}12.10^{-19}$ jun. Vì công thoát electron của Zn nhỏ hơn của Cu, nên khi tiếp xúc các electron chuyển từ Zn sang Cu, do đó Zn tích điện dương, Cu tích điện âm và trên bề mặt tiếp xúc Cu - Zn (Hình 11-2) xuất hiện một điện thế tiếp xúc bằng:

$$\varphi_{Cu/Zn} = \frac{(7{,}12 - 7{,}06).10^{-19}}{1{,}66.10^{-19}} = 0{,}033 \text{ V}$$



Hình 11-2. Sơ đồ tiếp xúc của hai kim loại Cu và Zn:
K - bề mặt tiếp xúc.

- *Điện thế khuếch tán* (φ_{kt}) xuất hiện trên bề mặt tiếp xúc của hai dung dịch (khác nhau về nồng độ hoặc khác nhau về bản chất chất tan) do sự khác biệt về linh độ hoặc tốc độ khuếch tán của ion khi qua màng ngăn C (Hình 11-3). Nếu hai dung dịch của cùng một chất điện ly tiếp xúc nhau nhưng với nồng độ khác nhau, thì phía bên dung dịch có nồng độ lớn hơn sẽ tích điện dương nếu anion có linh độ lớn hơn cation, và ngược lại. Ví dụ, khi tiếp xúc hai dung dịch 0,1N và 0,01N NaOH, thì dung dịch 0,1N NaOH tích điện dương, vì ion OH^- có linh độ lớn hơn linh độ ion Na^+ ($\lambda_{OH^-} = 174$ ở 291K chuyển từ dung dịch đặc sang dung dịch loãng, $\lambda_{Na^+} = 43,5$ ở 291K). Trên biên giới tiếp xúc giữa hai dung dịch xuất hiện một lớp điện tích kép có hiệu điện thế bằng 0,035 von.



Hình 11-3. Sơ đồ xuất hiện điện thế khuếch tán giữa hai dung dịch.

Khi tiếp xúc hai dung dịch 0,04 và 0,05N HCl, dung dịch loãng tích điện dương, vì H^+ có linh độ $\lambda_{H^+} = 315$ ở 291K, lớn hơn linh độ của Cl^- $\lambda_{Cl^-} = 55$ và trên biên giới tiếp xúc xuất hiện một điện thế khuếch tán bằng 0,033 V.

Như vậy, điện thế tiếp xúc và điện thế khuếch tán thường rất nhỏ, cỡ hàng chục mV, nên người ta thường bỏ qua trong các phép đo dân dụng, còn trong các phép đo chính xác cần phải kể đến, nhất là, trong các nghiên cứu tính chất các hệ điện hoá.

- Điện thế xuất hiện trên bề mặt phân cách điện cực rắn - pha lỏng (dung môi, dung dịch điện ly) được gọi là *thế điện cực* (φ).

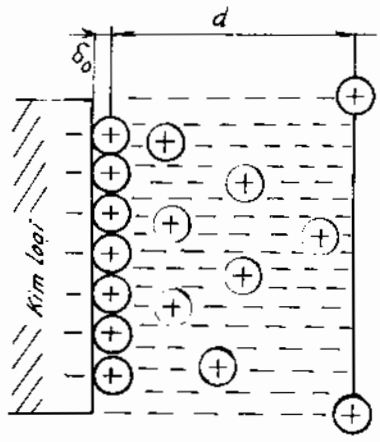
Khi nhúng một thanh kim loại vào bất kỳ một chất lỏng phân cực nào hoặc nhúng vào một dung dịch muối của kim loại thì trên bề mặt phân cách pha xuất hiện một điện thế điện cực do có một số ion kim loại chuyển từ pha rắn vào pha lỏng, hoặc ngược lại, từ pha lỏng vào pha rắn. Hướng chuyển dịch của ion kim loại được quyết định bởi hai yếu tố: năng lượng trung bình của cation trong kim loại (ε_{kl}) và năng lượng trung bình của cation trong dung dịch (ε_l). Đại lượng ε_{kl} chỉ phụ thuộc vào bản chất kim loại, còn đại lượng ε_l còn phụ thuộc vào nồng độ (hoạt độ) của cation trong dung dịch và vào bản chất của dung môi. Vì vậy, tuỳ thuộc vào nồng độ (hoạt độ) cation trong dung dịch, có thể có những trường hợp xảy ra như sau:

(i) Nếu $\varepsilon_{kl} > \varepsilon_l$ thì cation chuyển từ pha rắn vào pha lỏng cho đến khi đạt đến cân bằng $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_l$. Trong trường hợp này, bề mặt kim loại tích điện âm, dung dịch tích điện dương.

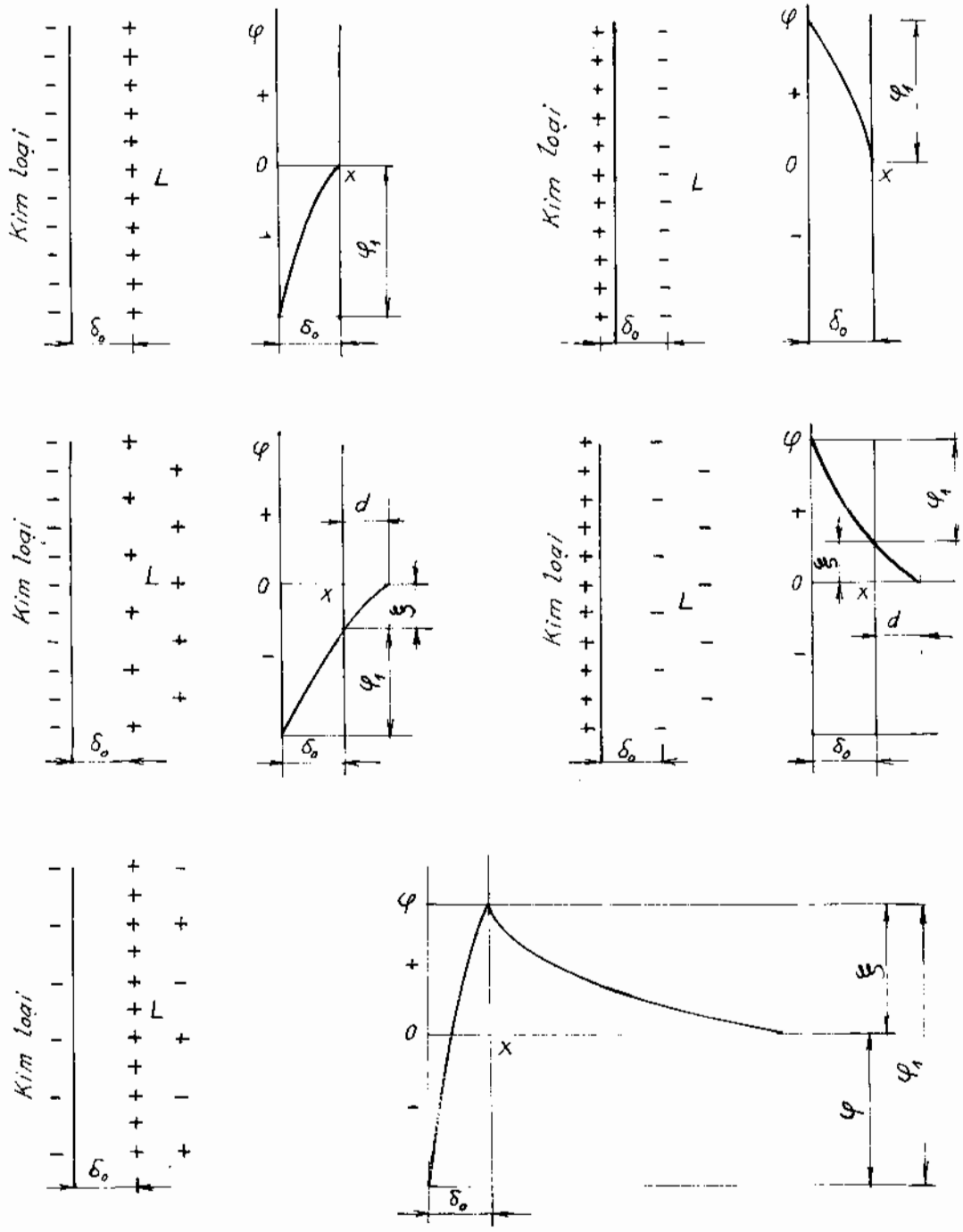
(ii) Nếu $\varepsilon_{kl} < \varepsilon_l$ thì bức tranh là ngược lại. Các cation từ dung dịch chuyển từ pha lỏng vào pha kim loại cho đến khi $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_l$: bề mặt kim loại tích điện dương, dung dịch tích điện âm.

(iii) Khi $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_l$ thì hầu như quá trình chuyển pha của các cation đạt trạng thái cân bằng, hay nói một cách khác, không có sự chuyển pha của cation giữa điện cực và dung dịch... Tuy nhiên, do pha rắn có khả năng hấp phụ đặc biệt cation hoặc anion trong dung dịch lên bề mặt của nó tạo ra một cấu trúc lớp kép khác với 2 trường hợp trên.

Nói chung, trên bề mặt điện cực xuất hiện một lớp điện tích kép có cấu trúc như sơ đồ ở hình 11-4.



Hình 11-4. Sơ đồ hình thành lớp kép trên bề mặt phân cách kim loại - dung dịch.



Hình 11-5. Sơ đồ cấu tạo lớp kép và sự biến đổi điện thế phụ thuộc khoảng cách x tính từ bề mặt điện cực.

Đa số các cation A^{2+} hình thành một lớp chặt sít bám vào bề mặt điện cực, với độ dày δ_0 tương đương với bán kính của ion A^{2+} hydrat hoá. Khi di chuyển điện cực trong pha lỏng, hoặc chất lỏng chuyển động tương đối với pha rắn thì lớp đó chuyển động theo điện cực. Đó là một lớp điện tích kép có cấu tạo "chặt sít". Tiếp đến, phía bên ngoài lớp đó là lớp "khuếch tán", mật độ cation thưa thớt hơn, có độ dày d, tại d nồng độ cation bằng nồng độ anion $C_+ = C_-$. Khi điện cực chuyển động, lớp khuếch tán liên tục "tan rã" và liên tục "hình thành" tương tự như đám mây electon xung quanh ion trung tâm.

Giả sử φ_1 là điện thế lớp kép (hiệu số điện thế giữa điện cực và các ion trong lớp kép), ứng với khoảng cách δ_0, và, ξ (zeta) là điện thế zeta (hiệu số điện thế giữa một điểm bất kỳ từ δ_0 đến biên giới lớp khuếch tán d, thì tổng $\varphi = \varphi_1 + \xi$ là hiệu số điện thế giữa điện cực và dung dịch hay thường được gọi là *thế điện cực* của kim loại.

Trên hình 11-5 là sơ đồ biểu diễn cấu trúc lớp kép, lớp khuếch tán và điện thế tương ứng.

Trên hình 11-5:

a: Khi $\varepsilon_{kl} > \varepsilon_l$, không có lớp khuếch tán $\varphi = \varphi_1$ (φ và φ_1 cùng dấu và có giá trị âm).

b: Khi $\varepsilon_l > \varepsilon_{kl}$, không có lớp khuếch tán, $\varphi = \varphi_1$ (φ và φ_1 cùng dấu và có giá trị dương).

c: Khi $\varepsilon_{kl} > \varepsilon_l$, có lớp khuếch tán $\varphi = \varphi_1 + \xi$.

d: Khi $\varepsilon_l > \varepsilon_{kl}$, có lớp khuếch tán $\varphi = \varphi_1 + \xi$.

e: Ban đầu $\varepsilon_{kl} > \varepsilon_l$, khi đạt cân bằng $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_l$, bề mặt hấp phụ thêm cation từ dung dịch

$$\varphi = \varphi_1 + \xi$$

φ và ξ có dấu trái ngược nhau.

11.1.2. Phân loại các điện cực

Tất cả các loại điện cực có thể được chia thành ba nhóm: điện cực loại một, điện cực loại hai và điện cực oxy hoá - khử.

(i). Điện cực loại một

Điện cực loại một là điện cực chỉ trao đổi thuận nghịch với cation, hoặc chỉ với anion: kim loại nhúng trong dung dịch muối chưa bão hoà của nó là điện cực loại một, hoạt động thuận nghịch chỉ với cation. Ví dụ như, Ag trong dung dịch $AgNO_3$, kẽm trong dung dịch $ZnSO_4$, Cu trong dung dịch $CuSO_4$,... và thường được ký hiệu như sau:

$Ag/AgNO_3$ $Zn/ZnSO_4$ $Cu/CuSO_4$

Điện cực hydro cũng là điện cực loại 1 hoạt động thuận nghịch với ion H^+. $Pt/H_2/HCl$.

Điện cực này được chế tạo bằng cách: một dây Pt nhúng trong dung dịch axit (H^+) và có dòng H_2 thổi qua dung dịch axit.

Trên các điện cực loại 1, xảy ra phản ứng:

$Ag^+ + e \leftrightharpoons Ag$ $Zn^{2+} + 2e \leftrightharpoons Zn$

$Cu^{2+} + 2e \leftrightharpoons Cu$ $H^+ + e \leftrightharpoons 1/2\ H_2$

Điện cực loại một hoạt động thuận nghịch với anion. Ví dụ, điện cực Cl^-, $Pt/Cl_2/HCl$ (nguyên tắc cấu tạo như điện cực hydro).

Phản ứng xảy ra: $Cl_2 + 2e \leftrightharpoons 2Cl^-$

(ii). Điện cực loại hai

Điện cực loại hai là điện cực hoạt động thuận nghịch với cation và anion: kim loại được phủ một muối (hoặc oxyt) ít tan của kim loại đó nhúng trong dung dịch muối dễ tan có anion cùng tên với muối khó tan.

Ví dụ, điện cực Ag/AgCl/KCl, điện cực calomen $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$, Hg/HgO/KOH...

(iii). Điện cực oxy hoá - khử

Điện cực oxy hoá - khử là điện cực gồm một dây Pt hay vàng (Au) nhúng vào trong một dung dịch chứa các dạng oxy hoá và dạng khử. Ví dụ, Pt nhúng trong dung dịch muối của $FeCl_2$ và $FeCl_3$: $Pt \mid Fe^{2+}/Fe^{3+}$ hoặc $Pt \mid Sn^{2+}/Sn^{4+}$...

11.1.3. Sự phụ thuộc của thế điện cực vào nồng độ của dung dịch

Trước hết xét cho điện cực oxy hoá - khử. Quá trình điện cực xảy ra:

$$Ox + ne \leftrightharpoons Red \qquad (11\text{-}1)$$

trong đó:

Red: dạng khử;

Ox: dạng oxy hoá;

n: số electron trao đổi giữa dạng Ox và dạng Red;

e: electron.

Theo lý thuyết về dòng điện công cực đại chuyển tải một điện lượng giữa dạng Red và dạng Ox bằng:

$$A'_{max} = \varphi.n.e.N_A. \qquad (a)$$

trong đó φ: điện thế điện cực, N_A: số *Avogadro*

$$A'_{max} = \varphi.n.F \qquad (b)$$

Với F: số *Faraday* = 96500 *culông* ($e.N_A = F$).

Mặt khác, biến thiên thế đẳng áp của phản ứng (11-1) bằng:

$$\Delta G = G_{Red} - G_{Ox}$$

Theo (2-40): $G_{Red} = \mu_{Red}$

Và theo (5-26): $\mu_{Red} = \mu^{ch}_{Red} + R.T.\ln a_{Red}$

Tương tự ta có: $G_{Ox} = \mu_{Ox} = \mu^{ch}_{Ox} + R.T.\ln a_{Ox}$

Do đó:

$$\Delta G = \mu^{ch}_{Red} - \mu^{ch}_{Ox} + R.T.\ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \qquad (c)$$

Trong điều kiện P, T = const, theo (2-14):

$$\Delta G = -A'_{max}$$

Kết hợp (b) và (c) ta có:

$$\varphi.n.F = \mu^{ch}_{Ox} - \mu^{ch}_{Red} + R.T.\ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$\varphi = \frac{\mu^{ch}_{Ox} - \mu^{ch}_{Red}}{n.F} + \frac{R.T}{n.F}.\ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Đặt: $\varphi^o = \frac{\mu^{ch}_{Ox} - \mu^{ch}_{Red}}{n.F}$: thế điện cực tiêu chuẩn.

Ta có: $$\varphi = \varphi^{o} + \frac{R.T}{n.F}.\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (11\text{-}2)$$

(11-2) là phương trình biểu diễn quan hệ giữa điện thế điện cực φ của điện cực oxy hoá - khử trong dung dịch điện ly. *Đó là phương trình Nernst ứng dụng cho thế điện cực.*

- *Đối với điện cực loại 1*, trao đổi cation, ta có phản ứng điện hoá:

$$Me^{z+} + ne \leftrightharpoons Me \qquad (d)$$

Có thể áp dụng (11-2) cho (d), với điều kiện: Me^{z+} được xem là dạng Ox, có hoạt độ trong dung dịch $a_{Ox} = a_+$, Me là dạng khử Red, có hoạt độ $a_{Red} = 1$.

Như vậy, phương trình biểu diễn φ của điện cực loại một theo nồng độ là:

$$\varphi = \varphi^{o} + \frac{R.T}{n.F}.\ln a_{+} \qquad (11\text{-}3)$$

Khi $a_+ = 1$ thì $\varphi = \varphi^o$, φ^o được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn, như vậy, thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực loại 1 là hiệu điện thế giữa điện cực và dung dịch, ứng với hoạt độ của cation bằng đơn vị.

Đối với điện cực (Pt) $H^+ / \frac{1}{2}H_2$, φ^o được quy ước bằng 0, $\varphi^o_{H^+ \,/\, \frac{1}{2}H_2} = 0$. Các thế điện cực, điện cực tiêu chuẩn của tất cả mọi điện cực khác đều được so sánh với thế điện cực $\varphi^o_{H^+ \,/\, \frac{1}{2}H_2}$.

Nếu điện cực loại một hoạt động thuận nghịch với anion thì:

$$B + ne = B^{n-}$$

Dạng oxy hoá Ox là chất B nguyên chất, $a_B = 1$ và dạng khử Red là anion B^{n-} ở trong dung dịch có hoạt độ a_- thì từ (11-2) ta có:

$$\varphi = \varphi^{o} - \frac{R.T}{n.F}.\ln a_{-} \qquad (11\text{-}3')$$

- *Điện cực loại hai*:

Xét điện cực Ag | AgCl | KCl. Điện cực này trao đổi thuận nghịch với ion Cl^- và với ion Ag^+. Quá trình điện cực có thể viết như sau:

$$AgCl + e = Ag + Cl^- \quad (e)$$

Hoặc: $Ag^+ + e = Ag$ (g)

Dựa theo (e) ta có thể viết:

$$\varphi = \varphi^o_{AgCl} + \frac{R.T}{F}.\ln\frac{a_{AgCl}}{a_{Ag}.a_{Cl^-}} \quad (h)$$

Vì Ag và AgCl là chất rắn nguyên chất nên $a_{AgCl} = 1$, $a_{Ag} = 1$, do đó (h) có thể viết:

$$\varphi = \varphi^o_{AgCl} - \frac{R.T}{F}.\ln a_{Cl^-} \quad (11\text{-}4)$$

φ^o_{AgCl} là thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực $AgCl/Cl^-$.

Nếu viết theo (g) thì:

$$\varphi = \varphi^o_{Ag} + \frac{R.T}{F}.\ln\frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

Vì $a_{Ag} = 1$ nên:

$$\varphi = \varphi^o_{Ag} + \frac{R.T}{F}.\ln a_{Ag^+} \quad (11\text{-}4')$$

φ^o_{Ag} là thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Ag/Ag^+.

Từ (11-4) và (11-4'), ta có thể viết:

$$\varphi^o_{AgCl} - \frac{R.T}{F}.\ln a_{Cl^-} = \varphi^o_{Ag} + \frac{R.T}{F}.\ln a_{Ag^+}$$

$$\varphi^o_{AgCl} = \varphi^o_{Ag} + \frac{R.T}{F}.\ln a_{Cl^-}.a_{Ag^+}$$

$$= \varphi^o_{Ag} + \frac{R.T}{F}.\ln L_{AgCl}$$

trong đó, L_{AgCl}: tích số hoà tan của AgCl. Trong điều kiện 298 K, biết giá trị của L_{AgCl}, ta có:

$$\varphi^o_{AgCl} = 0{,}799 + 0{,}059\lg 1{,}73.10^{-10} = 0{,}223V$$

Do đó thế điện cực của Ag | AgCl | KCl có thể được xác định như sau:

$$\varphi = 0{,}223 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}$$

Hoặc: $$\varphi = 0{,}799 + 0{,}059 \lg a_{Ag^+} \qquad (11\text{-}5)$$

Như vậy, thế điện cực của điện cực loại hai có thể được tính theo hoạt độ cation hoặc hoạt độ anion. Hai cách tính cho kết quả như nhau.

Ví dụ: Dung dịch KCl có nồng độ 0,1N thì hoạt độ a_{Cl^-} trong dung dịch là:

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} . C_{Cl^-}$$

Biết: $\gamma_{Cl^-} = 0{,}75$

$$a_{Cl^-} = 0{,}75 \times 0{,}1 = 0{,}075$$

Hoạt độ của Ag^+ là:

$$a_{Ag^+} = \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = \frac{1{,}73.10^{-10}}{0{,}075} = 23.10^{-10}$$

Thay a_{Cl^-} và a_{Ag^+} vào (11-5), ta có:

$$\varphi = 0{,}223 - 0{,}05.\lg 0{,}075 = 0{,}298 \text{ V}$$

$$\varphi = 0{,}779 + 0{,}05.\lg 23.10^{-10} = 0{,}298 \text{ V}$$

11.1.4. Các điện cực so sánh

(i). Điện cực so sánh hydro SHE

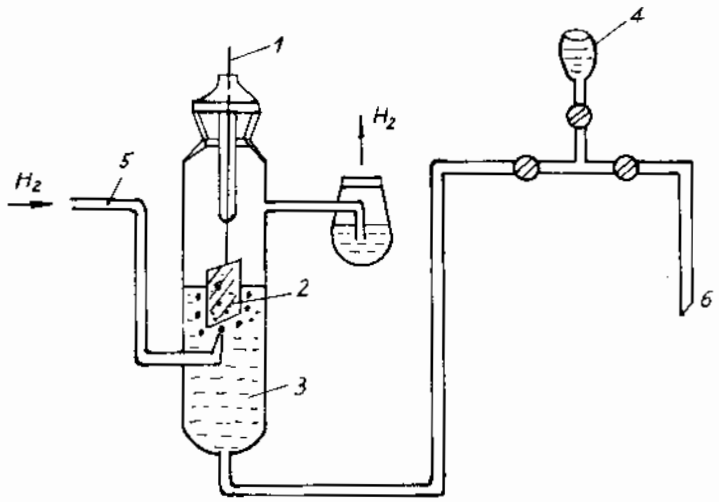
Ở trên (mục 11.1.2) chúng ta đã nói đến điện cực hydro như là điện cực loại 1 trao đổi proton, và là điện cực được chọn làm điện cực so sánh. (SHE: Standard Hydrogen Electrode):

$$Pt \mid H_2 \quad \Big| \quad H^+A^-$$

$$(P_{H2} = 1 \text{ atm}) \quad \Big| \quad a_+ = 1$$

Điện cực này được quy ước có $\varphi^0 = 0$.

Trị số và dấu của các điện cực khác được xác định bằng cách so sánh với SHE (cách đo sẽ nói ở mục 11.2. Pin hoá học).



Hình 11-6. Sơ đồ điện cực hydro.

1. sợi Pt;	2. bản Pt phủ muội Pt;
3. bình đựng axit;	4. bình bổ sung axit;
5. dòng khí H_2 ;	6. cầu nối với điện cực.

Cấu tạo của SHE: điện cực hydrogen được chế tạo từ một bản bạch kim (Pt) được phủ muội Pt để làm tăng bề mặt hoạt động của điện cực, nhờ đó, hydro khí bị hấp phụ trên điện cực dễ dàng phân tán vào dung dịch và ngược lại. Điện cực đó được nhúng vào dung dịch chứa ion H^+ (thường là H_2SO_4 hoặc HCl). Một dòng H_2 sạch được thổi qua dung dịch với một áp suất không đổi. Dung dịch được chứa trong một bình thuỷ tinh đặc biệt (hình 11-6). Điện cực chỉ nhúng một phần trong dung dịch.

Các cân bằng sau đây xảy ra trong điện cực hydro:

$$H_2(\text{khí}) \rightleftharpoons 2H(\text{bị hấp phụ trên Pt}) \overset{+2H_2O}{\rightleftharpoons} \Big|^{\varphi} \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e$$

Nếu bỏ qua giai đoạn trung gian, ta có thể viết:

$$H_2(\text{khí}) \overset{+2H_2O}{\rightleftharpoons} \Big|^{\varphi} \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e$$

Hoặc biểu diễn phản ứng dưới dạng:

$$H^+ + e \leftrightharpoons \frac{1}{2} H_2$$

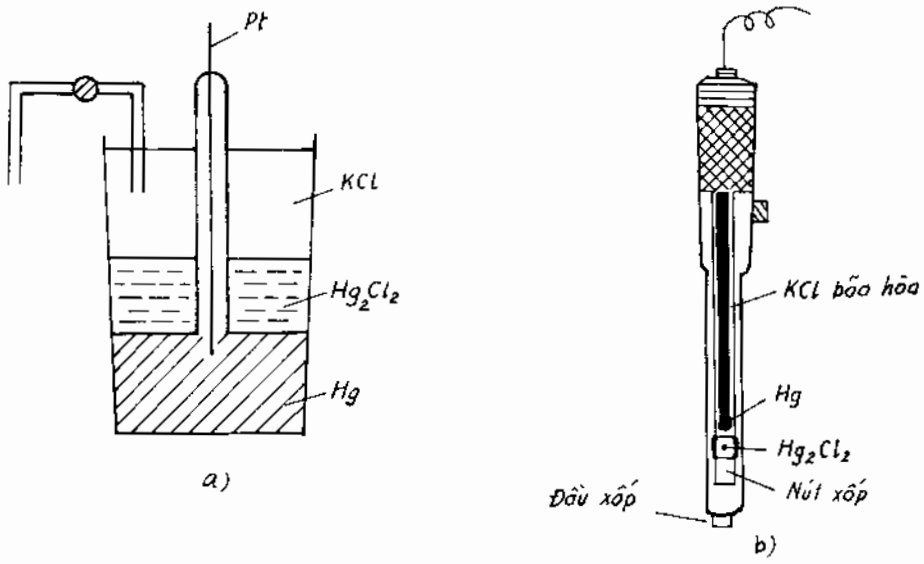
Thì từ (11-2):

$$\varphi = \varphi^o_{H^+/\frac{1}{2}H_2} + \frac{R.T}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{\frac{1}{2}}_{H_2}}$$

$$\varphi^o_{H^+/\frac{1}{2}H_2} = 0 \qquad \text{(trong điều kiện tiêu chuẩn: } a_+ = 1,\ P_{H_2} = 1)$$

Đối với các phép đo chính xác cần phải tính đến áp suất hơi bão hoà của dung dịch.

(ii). Điện cực so sánh calomen SCE (Standard Calomel Electrode)



Hình 11-7. Điện cực calomen tự chế tạo (a).
Điện cực calomen thương mại (b).

Khi làm việc với điện cực hydro, người ta phải chuẩn bị cẩn thận và đòi hỏi các thao tác phức tạp. Do đó, người ta thường sử dụng điện cực calomen làm điện cực so sánh gián tiếp. Vì điện cực này dễ chế tạo, điện thế của nó đã được xác định chính xác với điện cực hydro. Hầu hết các phòng thí nghiệm điện hoá hiện nay đều sử dụng điện cực so sánh calomen (dạng bán sẵn), hoặc có thể tự chế tạo.

Điện cực calomen (chính xác hơn là điện cực calomen - thuỷ ngân) gồm điện cực thuỷ ngân trong dung dịch KCl có nồng độ xác định và bão hoà Hg_2Cl_2 (calomen): Hg | Hg_2Cl_2 | KCl.

Trên hình 11-7, trình bày các dạng điện cực calomen. Điện cực calomen là điện cực loại 2, điện thế của nó có thể tính theo $a_{Hg_2^{2+}}$ hoặc theo a_{Cl^-} (như điện cực Ag | AgCl | KCl mục 11.1.2.)

$$\varphi_{cal} = \varphi^o_{Hg} + \frac{R.T}{F}.\ln a_{Hg_2^{2+}} \qquad (11\text{-}6)$$

Hoặc: $$\varphi_{cal} = \varphi^o_{cal} - \frac{R.T}{F}.\ln a_{Cl^-} \qquad (11\text{-}6)'$$

trong đó:

$$\varphi^o_{cal} = \varphi^o_{Hg} + \frac{R.T}{2F}.\ln a_{Hg_2^{2+}}.a^2_{Cl^-}$$

$$= \varphi^o_{Hg} + \frac{R.T}{2F}.\ln L_{Hg_2Cl_2}$$

với $L_{Hg_2Cl_2}$: tích số hoà tan của Hg_2Cl_2.

Như vậy, tại T = const điện thế điện cực calomen chỉ phụ thuộc vào nồng độ Cl^- (nồng độ của KCl). Người ta thường chế tạo các điện cực calomen có nồng độ dung dịch KCl bằng 0,1 N; 1 N và bão hoà. Thế điện cực của nó được xác định chính xác với điện cực so sánh hydro. Khi nhiệt độ thay đổi điện thế của nó có thể hiệu chỉnh theo các phương trình.

KCl; Hg_2Cl_2 (r) | Hg		$\varphi = 0{,}3338 - 0{,}00007\ (T - 298)$
0,1 N	ở 0°C	$\varphi = 0{,}3355$, ở 18°C $\varphi = 0{,}3343$ V
KCl; Hg_2Cl_2 (r) | Hg		$\varphi = 0{,}2800 - 0{,}00024\ (T - 298)$
1 N	ở 0°C	$\varphi = 0{,}2860$, ở 18°C $\varphi = 0{,}2817$ V
KCl; Hg_2Cl_2 (r) | Hg		$\varphi = 0{,}2415 - 0{,}00076\ (T - 298)$
Bão hoà	ở 0°C	$\varphi = 0{,}2605$, ở 18°C $\varphi = 0{,}2468$ V

11.1.5. Bảng điện thế điện cực tiêu chuẩn

Sau đây là bảng thế điện cực tiêu chuẩn của một số loại điện cực (bảng 11-1). Điều kiện so sánh là điều kiện tiêu chuẩn (hoạt độ ion = 1, P = 1 atm, nhiệt độ 298K).

Bảng 11-1. Điện thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực loại 1 (φ^{o}_{298}, V)

Điện cực	Phản ứng điện cực	φ^{o}_{298} (V)
Li/Li^{+}	$Li^{+} + 1e = Li$	– 3,045
K/K^{+}	$K^{+} + 1e = K$	– 2,925
Rb/Rb^{+}	$Rb^{+} + 1e = Rb$	– 2,925
Cs/Cs^{+}	$Cs^{+} + 1e = Cs$	– 2,923
Ba/Ba^{2+}	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	– 2,906
Sr/Sr^{2+}	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	– 2,888
Ca/Ca^{2+}	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	– 2,866
Na/Na^{+}	$Na^{+} + 1e = Na$	– 2,714
Mg/Mg^{2+}	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	– 2,363
Be/Be^{2+}	$Be^{2+} + 2e = Be$	– 1,847
Al/Al^{3+}	$Al^{3+} + 3e = Al$	– 1,662
Zn/Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	– 0,763
Cr/Cr^{3+}	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	– 0,744
Fe/Fe^{2+}	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	– 0,440
Cd/Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	– 0,402
Co/Co^{2+}	$Co^{2+} + 2e = Co$	– 0,277
Ni/Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	– 0,250
Sn/Sn^{2+}	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	– 0,140
Pb/Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	– 0,126
Cu/Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+ 0,342
Cu/Cu^{+}	$Cu^{+} + 1e = Cu$	+ 0,521
Hg/Hg^{2+}	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+ 0,788
Ag/Ag^{+}	$Ag^{+} + 1e = Ag$	+ 0,799
Au/Au^{3+}	$Au^{3+} + 3e = Au$	+ 1,498
Au/Au^{+}	$Au^{+} + 1e = Au$	+ 1,691

Bảng 11-2. Điện thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực loại 2

a) *Điện cực loại 2 thường dùng để so sánh* (φ^{o}_{298}, V)

Điện cực	φ^{o}_{298} (V)
Ag/AgCl, KCl (bão hoà)	+ 0,197
Ag/AgCl, KCl (1 mol.l^{-1})	+ 0,236
Ag/AgCl, KCl (0,1 mol.l^{-1})	+ 0,290
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (bão hoà)	+ 0,2412
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (1 mol.l^{-1})	+ 0,2801
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (0,1 mol.l^{-1})	+ 0,3337
Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4 (0,5 mol.l^{-1})	+ 0,679
Hg/HgO, KOH (1 mol.l^{-1})	+ 0,107

b) *Các loại điện cực loại hai khác* (φ^{o}_{298}, V)

Điện cực	Phản ứng điện cực	φ^{o}_{298} (V)
Pb/PbO, OH^-	$PbO + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-$	– 0,578
Pb/$PbSO_4$, SO_4^{2-}	$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$	– 0,276
Ag/AgI, I^-	$AgI + 1e = Ag + I^-$	– 0,1522
Ag/AgBr, Br^-	$AgBr + 1e = Ag + Br^-$	+ 0,0713
Ag/AgSCN, SCN^-	$AgSCN + 1e = Ag + SCN^-$	+ 0,0947
Hg/HgO, OH^-	$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2OH^-$	+ 0,0984
Ag/AgCl, Cl^-	$AgCl + 1e = Ag + Cl^-$	+ 0,2223
Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-	$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0,2679
Hg/Hg_2SO_4, SO_4^{2-}	$Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_4^{2-}$	+ 0,6141

Bảng 11-3. Điện thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực oxy hoá - khử

a) Không phụ thuộc vào pH (φ^{o}_{298}, V)

Điện cực	Phản ứng điện cực	φ^{o}_{298} (V)
$[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$	$[Co(CN)_6]^{3-} + 1e = [Co(CN)_6]^{4-}$	– 0,83
$(Pt)/Cr^{3+}$, Cr^{2+}	$Cr^{3+} + 1e = Cr^{2+}$	– 0,41
$(Pt)/Ti^{3+}$, Ti^{2+}	$Ti^{3+} + 1e = Ti^{2+}$	– 0,37
$(Pt)/V^{3+}$, V^{2+}	$V^{3+} + 1e = V^{2+}$	– 0,20
$(Pt)/Sn^{4+}$, Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+ 0,150
$(Pt)/Cu^{2+}$, Cu^{+}	$Cu^{2+} + 1e = Cu^{+}$	+ 0,167
$(Pt)/[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+ 0,356
$(Pt)/I_2$, I^-	$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0,535
$(Pt)/Fe^{3+}$, Fe^{2+}	$Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+}$	+ 0,771
$(Pt)/Hg^{2+}$, Hg^{+}	$Hg^{2+} + 1e = Hg^{+}$	+ 0,90[c]
$(Pt)/Br_2$, Br^-	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+ 1,065
$(Pt)/Tl^{3+}$, Tl^{+}	$Tl^{3+} + 2e = Tl^{+}$	+ 1,25
$(Pt)/Au^{3+}$, Au^{+}	$Au^{3+} + 2e = Au^{+}$	+ 1,29
$(Pt)/Cl_2$, Cl^-	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,358
$(Pt)/Ce^{4+}$, Ce^{3+}	$Ce^{4+} + 1e = Ce^{3+}$	+ 1,61
$(Pt)/Pb^{4+}$, Pb^{2+}	$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$	+ 1,69
$(Pt)/Co^{3+}$, Co^{2+}	$Co^{3+} + 1e = Co^{2+}$	+ 1,842
$(Pt)/F_2$, F^-	$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,85

b) Phụ thuộc vào pH (φ^{o}_{298}, V)

Điện cực	Phản ứng điện cực	φ^{o}_{298} (V)
$(Pt)/H_2, H^+$	$2H^+ + 2e = H_2$	± 0,000
$(Pt)/O_2, OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+ 0,401
$(Pt)/AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, H^+$	$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e = AsO_3^{3-} + H_2O$	+ 0,559
$(Pt)/MnO_4^-, MnO_2, OH^-$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,587
(Pt)/Hydroquinon, Quinon, H^+	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_6O_2$	+ 0,699
$(Pt)/MnO_2, Mn^{2+}, H^+$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,236
$(Pt)/Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,36
$(Pt)/ClO_3^-, Cl^-, H^+$	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	+ 1,45
$(Pt)/MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,52
$(Pt)/PbO_2, Pb^{2+}, H^+$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,456
$(Pb)/PbO_2, PbSO_4, SO_4^{2-}, H^+$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e =$ $= PbSO_4 + 2H_2O$	+ 1,682

11.2. PIN HOÁ HỌC

Pin hoá học là một phương tiện được sử dụng để biến năng lượng của phản ứng hoá học thành điện năng. Pin được cấu tạo từ hai điện cực, mỗi điện cực được nhúng trong một dung dịch điện ly thích hợp (nhiều khi, điện cực và dung dịch điện ly tương ứng được gọi là một nửa pin).

Điều kiện tiên quyết để tạo ra dòng điện là hai điện cực phải có điện thế khác nhau. Sau đây, chúng ta sẽ xét cấu tạo và sức điện động (Sđđ) của pin và các tính chất nhiệt động của phản ứng điện hoá xảy ra trong pin.

11.2.1. Sức điện động của pin

(i). Sức điện động của pin

Xét cụ thể một pin:

(-) Zn | $ZnSO_4$. dd || $CuSO_4$. dd | Cu (+)

Thông thường để ký hiệu một pin, người ta để vị trí cực (+) bên phải, cực (-) bên trái; | là bề mặt tiếp xúc giữa điện cực rắn và dung dịch (dd) chất điện ly; || là vách ngăn hoặc cầu nối bằng chất

điện ly KCl, NH_4NO_3,... (các chất này có linh độ các cation và anion xấp xỉ nhau), dấu || chia pin thành hai nửa pin.

Nếu ký hiệu:

(-) Cu | Zn | $ZnSO_4$, dd || $CuSO_4$, dd | Cu (+)

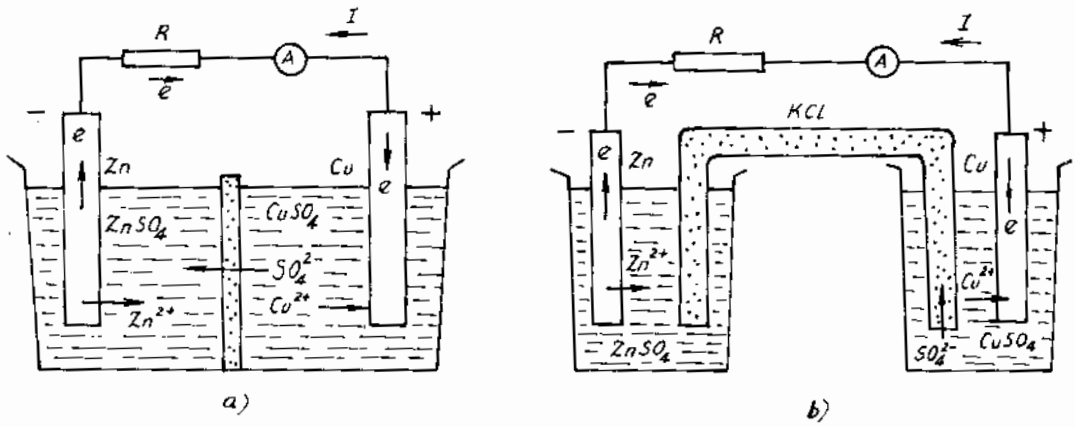
Có nghĩa là, mạch ngoài được nối bằng dây dẫn bằng Cu, giữa đồng và kẽm có thể xuất hiện điện thế tiếp xúc (φ_{tx}). Ngoài ra, ở vị trí vách ngăn có thể xuất hiện hiệu điện thế khuếch tán (φ_{kt}), nếu nối hai dung dịch điện ly bằng cầu nối KCl hoặc NH_4NO_3 thì hạn chế được φ_{kt}.

Như ta đã biết:

$$\varphi^0_{Cu\ Cu^{2+}} = 0,342\ V$$

$$\varphi^0_{Zn\ Zn^{2+}} = -0,763\ V$$

Vì $\varphi^0_{Cu\ Cu^{2+}}$ dương hơn rất nhiều so với $\varphi^0_{Zn\ Zn^{2+}}$, do đó khi đóng mạch ngoài thì dòng điện sẽ chạy từ cực (+) sang cực (-) (xem sơ đồ cấu tạo pin trên hình 11-8).



Hình 11-8. Sơ đồ cấu tạo pin Cu - Zn:

a: vách ngăn bán thấm; b: cầu điện ly KCl;

R: phụ tải; A : ampe kế.

Khi dòng điện chạy từ cực (+) sang cực (-), trong pin xảy ra phản ứng điện cực:

$$Cu^{2+} + 2\ e = Cu$$

$$Zn - 2\ e = Zn^{2+}$$

Như vậy, cực (-) kẽm "tan" ra, bị oxy hoá, còn ở cực (+) đồng "kết tủa", bị khử.

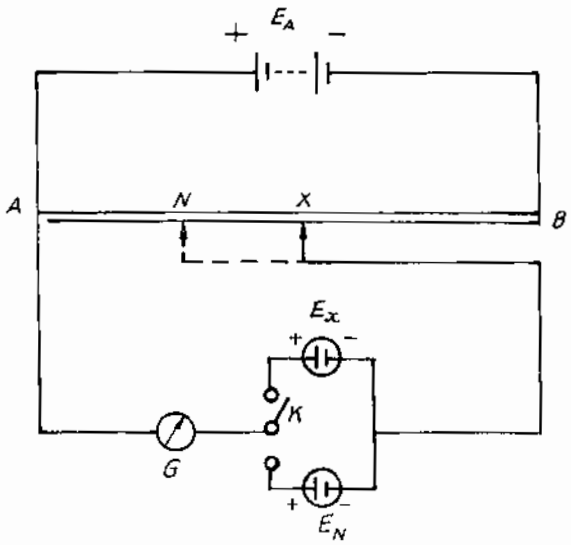
Sức điện động của pin (Sđđ):

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \qquad (11\text{-}7)$$

Sức điện động của pin là hiệu số điện thế giữa hai điện cực khi pin hoạt động thuận nghịch nhiệt động học.

Chú ý: công thức (11-7) không kể đến điện thế tiếp xúc (φ_{tx}) và điện thế khuếch tán (φ_{kt}) trong mạch điện. Thông thường φ_{tx}, φ_{kt} rất nhỏ so với φ_+ và φ_-, mặt khác, trong thực tế, người ta có thể tìm cách hạn chế hoặc khắc phục ảnh hưởng của φ_{tx} và φ_{kt}. Trong các phép nghiên cứu chính xác người ta cần bổ sung vào (11-7) các giá trị $\pm \varphi_{kt}$ và $\pm \varphi_{tx}$ (dấu ± tuỳ thuộc vào từng trường hợp cụ thể).

(ii). Phương pháp đo Sđđ



Hình 11-9 Sơ đồ đo Sđđ của pin:

AB: điện trở con chạy; E_A: nguồn điện acquy có Sđđ là E_A; E_x: pin cần đo Sđđ; E_N: pin mẫu *Weston*, có Sđđ đã biết; G: đồng hồ chỉ "0"; K: công tắc đảo chiều.

Để đo Sđđ của pin hoạt động thuận nghịch (nhiệt động học), người ta không thể dùng trực tiếp von kế, bởi vì, sẽ có dòng điện đi qua von kế. Giả sử cường độ dòng điện là I, điện trở là R, trên mạch sẽ có một điện thế rơi I.R. Sđđ đo được sẽ nhỏ hơn Sđđ thực của pin một giá trị I.R. Ngoài ra, dòng điện còn gây ra các biến thiên nồng độ, sự phân cực, v.v...

Phương pháp phổ biến nhất để đo Sđđ của pin ở điều kiện thuận nghịch là phương pháp xung đối (theo *Poggendorff*). Phương pháp này dựa trên nguyên tắc như hình 11-9

Pin cần đo Sđđ E_x mắc xung đối (cực + nối với cực (+), cực - nối với cực (-) với nguồn điện (acquy AQ). Thoạt tiên, đóng công tắc K qua phía mạch E_x, di chuyển dần con chạy để sao cho G chỉ điểm 0. Tại đó, ta có:

$$\frac{E_x}{E_A} = \frac{AX}{AB} \qquad (a)$$

Sau đó, đóng công tắc K qua mạch E_N, và di chuyển con chạy để G chỉ điểm 0 như trước.

Ta có:

$$\frac{E_N}{E_A} = \frac{AN}{AB} \qquad (b)$$

Từ (a) và (b) suy ra:

$$\frac{E_x}{E_N} = \frac{AX}{AN}$$

Do đó:

$$E_x = E_N \cdot \frac{AX}{AN} \qquad (11\text{-}8)$$

Như vậy, chúng ta đã đo được Sđđ của pin E_x đúng theo định nghĩa $E = \varphi_+ - \varphi_-$.

Giá trị E_x đo được trong điều kiện không có dòng điện ở mạch ngoài, hay nói một cách khác, dòng điện mạch ngoài vô cùng nhỏ, ứng với điều kiện pin hoạt động thuận nghịch nhiệt động học.

11.2.2. Tính chất nhiệt động học của hệ pin hoá học

(i). Sự phụ thuộc của Sđđ vào nồng độ chất điện ly

Đối với pin Cu - Zn:

(-) Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu (+)

Khi pin hoạt động, ở các điện cực các phản ứng điện hoá xảy ra theo chiều tự diễn biến:

(+) $Cu^{2+} + 2e = Cu$

(-) $Zn - 2e = Zn^{2+}$

Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin:

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+} \qquad (a)$$

(a) là phản ứng tự diễn biến theo chiều từ trái sang phải.

Theo định nghĩa (11-7), ta có:

$$E = \varphi_{Cu\ Cu^{2+}} - \varphi_{Zn\ Zn^{2+}}$$

Theo (11-3) thì:

$$\varphi_{Cu\ Cu^{2+}} = \varphi^{o}_{Cu\ Cu^{2+}} + \frac{R.T}{2F}.\ln a_{Cu^{2+}}$$

$$\varphi_{Zn\ Zn^{2+}} = \varphi^{o}_{Zn\ Zn^{2+}} + \frac{R.T}{2F}.\ln a_{Zn^{2+}}$$

Vậy:

$$E = \varphi_{Cu\ Cu^{2+}} - \varphi_{Zn\ Zn^{2+}} = \varphi^{o}_{Cu\ Cu^{2+}} - \varphi^{o}_{Zn\ Zn^{2+}} - \frac{R.T}{2F}.\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Đặt: $E^{o} = \varphi^{o}_{Cu\ Cu^{2+}} - \varphi^{o}_{Zn\ Zn^{2+}}$

Ta có: $$E = E^{o} - \frac{R.T}{2F}.\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (11\text{-}9)$$

Từ (11-9) có thể nhận xét rằng:

E^{o} là hiệu số điện thế tiêu chuẩn của điện cực dương và cực âm.

2F số điện lượng thực hiện trao đổi trong phản ứng đối với 1 ion của ion hoá trị 2: $2e\ N_A = 2F = n.F\ (n = 2)$.

$\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$ là tỷ số hoạt độ của các dạng thuộc vế phải và vế trái của phương trình phản ứng (a)

(lưu ý: $a_{Zn} = 1$, $a_{Cu} = 1$).

Do đó, nếu trong pin điện hoá thực hiện một phản ứng oxy hoá - khử tổng quát:

$$aA + bB + ... = gG + dD + ...$$

Chúng ta có thể có kết quả tương tự (11-9):

$$\mathbf{E = E^{o} - \frac{R.T}{n.F}.\ln\frac{a_G^g.a_D^d...}{a_A^a.a_B^b...}} \qquad (11\text{-}10)$$

(11-10) là phương trình *Nernst* biểu diễn sự phụ thuộc của Sđđ vào nồng độ các chất tham gia phản ứng điện hoá.

Mặt khác, áp dụng (3-1) cho dung dịch ta có:

$$\Delta G_{pư} = \Delta G^{o}_{pư} + R.T.\ln \frac{a_G^g . a_D^d \ldots}{a_A^a . a_B^b \ldots}$$

Và, biết rằng (theo 2-14):

$$\Delta G_{pư} = -A'_{max} = -n.F.E$$

Thì:

$$E = -\frac{\Delta G_{pư}}{n.F} = -\frac{\Delta G^{o}_{pư}}{n.F} - \frac{R.T}{n.F}.\ln \frac{a_G^g . a_D^d \ldots}{a_A^a . a_B^b \ldots} \qquad (11\text{-}11)$$

So sánh (11-10) và (11-11), ta có:

$$E = -\frac{\Delta G^{o}_{pư}}{n.F} \qquad (11\text{-}12)$$

Mà theo (3-11), $\Delta G^{o}_{pư} = -R.T.\ln K$, nên:

$$E^{o} = \frac{R.T}{n.F}.\ln K \qquad (11\text{-}13)$$

Như vậy biết E^{o} (từ các giá trị điện thế điện cực tiêu chuẩn), từ (11-13) chúng ta có thể xác định được hằng số cân bằng K của phản ứng điện hoá xảy ra trong pin.

Ví dụ: Đối với pin Cu-Zn, ở 298K:

$$E^{o} = \varphi^{o}_{Cu\ Cu^{2+}} - \varphi^{o}_{Zn\ Zn^{2+}} = 0{,}342 - (-0{,}763) = 1{,}105\ V$$

$$\ln K = \frac{n.F.E^{o}}{R.T} = \frac{2.96500.1{,}105}{8{,}31.298} = 86{,}12$$

$$K = 2{,}5.10^{37}$$

Như vậy, phản ứng $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ ở điều kiện tiêu chuẩn (1 atm, 298K, $a_i = 1$) xảy ra từ trái sang phải rất triệt để.

(ii). Mối liên hệ giữa Sđđ E của pin và các hàm nhiệt động

Từ (2-17) ta có:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S$$

Hoặc: $$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = -\Delta S$$

Theo (11-11): $\Delta G = -n.F.E$

Nên: $$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = -n.F.\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -\Delta S$$

Hay: $$\Delta S = n.F.\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \qquad (11\text{-}14)$$

Như vậy, biết hệ số nhiệt độ của Sđđ $\frac{dE}{dT}$ của pin, chúng ta có thể xác định được ΔS của phản ứng điện hoá thực hiện trong pin.

Mặt khác, ta có (theo 2-19):

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta G + T.\Delta S$$

$$\Delta H = -n.F.\left[E + T.\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right] \qquad (11\text{-}15)$$

(11-15) cho phép xác định ΔH phản ứng điện hoá nếu biết E và $\frac{dE}{dT}$.

Ví dụ: Sđđ của pin cadmi - bạc:

(-) Cd | $CdCl_2$ (dd bão hoà) || (dd bão hoà) AgCl | Ag

ở 25°C là 0,6733 V, hệ số nhiệt độ của Sđđ là - $6,5.10^{-4}$ $V.K^{-1}$. Tính ΔG, ΔS và ΔH của phản ứng xảy trong pin ở nhiệt độ đó.

Giải: Phản ứng xảy ra trong pin:

$2Ag^+ + 2e = 2Ag$

$Cd - 2e = Cd^{2+}$

$2Ag^+ + Cd = 2\,Ag + Cd^{2+}$

$\Delta G = -n.F.E = -2.96500.0,6733$

$\Delta G = -129,947$ kJ

Theo (11-12):

$$\Delta S = n.F.\frac{dE}{dT} = 2.96500.(-6,5.10^{-4})$$

$$\Delta S = -125.45\ J.K^{-1}$$

Theo (11-14):

$$\Delta H = -n.F.\left[E + T.\frac{dE}{dT}\right]$$

$$= 2.96500.\left[0.6733 + 298.(-6,5.10^{-4})\right]$$

$$= 167.33\ kJ$$

11.3. PIN NỒNG ĐỘ

Trước đây, chúng ta khảo sát các pin gồm 2 điện cực có bản chất hoá học khác nhau, mỗi cực được tiếp xúc với một dung dịch điện ly tương ứng, mỗi pin hoạt động trên cơ sở một phản ứng hoá học xác định. Do đó, chúng có tên là pin hoá học.

Bây giờ chúng ta nghiên cứu một dạng pin khác. Sức điện động của pin này không phải do phản ứng hoá học tạo ra, mà do sự chênh lệch nồng độ của chất điện ly mà có. Vì vậy, chúng ta gọi đó là *pin nồng độ*.

Có hai dạng pin nồng độ điển hình: pin nồng độ có sự chuyển vận ion và không có sự chuyển vận ion.

(i). Pin nồng độ có sự chuyển vận ion

Giả sử chúng ta có pin gồm hai điện cực Ag được nhúng vào trong dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ khác nhau.

$$(-)\ Ag\ |\ AgNO_3\ (C_1)\ ||\ AgNO_3\ (C_2)\ |\ Ag\ (+)$$

Để phía trái là điện cực (-) thì cần phải có điều kiện: $C_1 < C_2$ (theo phương trình *Nernst*).

Như vậy, ngoài điện thế của hai điện cực, còn có một điện thế khuếch tán được tạo ra giữa hai dung dịch có nồng độ khác nhau ở vách ngăn ||.

Từ (11-3) ta có:

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{R.T}{F}.\ln\left[Ag^+\right]_1$$

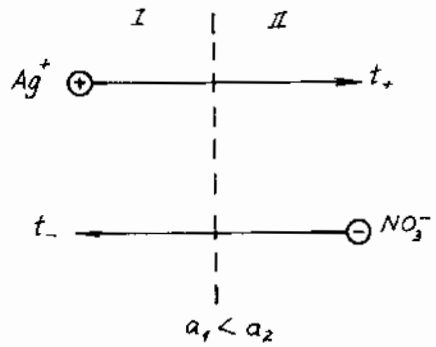
$$\varphi_2 = \varphi_o + \frac{R.T}{F}.\ln\left[Ag^+\right]_{II}$$

Vì $C_1 < C_2$ nên φ_2 dương hơn φ_1, do đó:

$$E' = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R.T}{F}.\ln\frac{[Ag^+]_{II}}{[Ag^+]_I} \qquad (11\text{-}16)$$

Sđd E' xác định theo (11-6) là chưa tính đến điện thế khuếch tán φ_{kt} giữa vách ngăn hai dung dịch I và II.

Khi hai dung dịch có nồng độ khác nhau tiếp xúc qua màng ngăn, thì sẽ có sự trao đổi ion giữa hai dung dịch đó theo hướng của điện trường, như ở hình 11-10.



Hình 11-10. Sơ đồ vận chuyển của các cation Ag^+ và các anion NO^-_3 qua màng ngăn.

Nếu pin thực hiện một sự chuyển tải điện lượng bằng 1F, thì t_+ là số chuyển vận của cation, t_- là số chuyển vận của anion.

Lưu ý rằng,

$$[Ag^+]_I = [NO_3^-]_I = C_1$$

$$[Ag^+]_{II} = [NO_3^-]_{II} = C_2$$

Theo (1-4), công biến thiên nồng độ trong quá trình đẳng nhiệt chuyển 1 mol chất:

$$A = -R.T.\ln\frac{C_2}{C_1}$$

Đối với t_+ mol cation:

$$A_+ = -t_+.R.T.\ln\frac{[Ag^+]_{II}}{[Ag^+]_I}$$

Đối với t mol anion:

$$A_- = -t_-.R.T.\ln\frac{[NO_3^-]_I}{[NO_3^-]_{II}}$$

A_+, A_-: công biến thiên nồng độ của cation và anion.

$$A = A_+ + A_- = -t_+.R.T.\ln\frac{C_2}{C_1} - t_-.R.T.\ln\frac{C_1}{C_2}$$

$$= t_-.R.T.\ln\frac{C_2}{C_1} - t_+.R.T.\ln\frac{C_2}{C_1}$$

$$= (t_- - t_+).R.T.\ln\frac{C_2}{C_1}$$

Vì: $t_- = \frac{v}{u+v}$, $t_+ = \frac{u}{u+v}$

Nên: $A = \frac{v-u}{u+v}.R.T.\ln\frac{C_2}{C_1}$

Mặt khác: $A_{kt} = \varphi_{kt}.n.F$

(với n = 1, kt: khuếch tán)

Do đó:

$$\varphi_{kt} = \frac{v-u}{u+v}.\frac{R.T}{F}.\ln\frac{C_2}{C_1} \qquad (11\text{-}17)$$

Do đó, nếu v = u thì $\varphi_{kt} = 0$, hoặc tốc độ tuyệt đối của cation và anion càng gần nhau thì φ_{kt} càng nhỏ.

Sức điện động của pin nồng độ có sự chuyển vận ion:

$$E = E' + \varphi_{kt}$$

Từ (11-15) và (11-16), ta có:

$$E = \frac{R.T}{F}.\ln\frac{C_2}{C_1} + \frac{v-u}{u+v}.\frac{R.T}{F}.\ln\frac{C_2}{C_1}$$

$$E = \frac{2v}{u+v}.\frac{R.T}{F}.\ln\frac{C_2}{C_1} \qquad (11\text{-}18)$$

Nếu u = v thì $\frac{2v}{u+v} = 1$ thì (11-18) trở thành (11-16).

(ii). Pin nồng độ không có sự chuyển vận ion

Đó là pin có Sđđ chỉ phụ thuộc vào sự khác nhau của nồng độ dung dịch điện ly.

Chúng ta sẽ lắp một pin nồng độ mà không làm xuất hiện φ_{kt} (do tiếp xúc trực tiếp giữa hai dung dịch có nồng độ khác nhau).

Ví dụ như:

$$(-)\ \underbrace{Ag\ |\ AgCl,\ HCl\ (C_1)\ |\ H_2\ (Pt)\ -\ (Pt)}_{I}\ \underbrace{H_2\ |\ HCl\ (C_2)\ AgCl\ |\ Ag\ (+)}_{II}$$

Thực chất, pin này gồm 2 pin I và II mắc nối tiếp với nhau. Nếu $C_1 > C_2$ thì $[Ag^+]_I < [Ag^+]_{II}$, và do đó, điện cực bên trái là điện cực âm hơn điện cực bên phải. Khi làm việc, bên trái là điện cực oxy hoá, pin I thực hiện các phản ứng:

$$Ag - e = Ag^+$$

$$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$$

$$H^+ + Ag = Ag^+ + \frac{1}{2}H_2 \qquad (I)$$

Pin II: $Ag^+ + e = Ag$

$$\frac{1}{2}H_2 - e = H^+$$

$$Ag^+ + \frac{1}{2}H_2 = Ag^+ + H^+ \qquad (II)$$

Với $P_{H_2} = 1$ atm thì Sđđ của pin II là:

$$E_{II} = E^o_{II} - \frac{R.T}{F}.\ln\frac{[H^+]_{II}}{[Ag^+]_{II}}$$

Đối với pin I thì quá trình xảy ra ngược lại:

$$E_I = -\left(E^o_I - \frac{R.T}{F}.\ln\frac{[H^+]_I}{[Ag^+]_I}\right)$$

Thực vậy, nếu tách riêng rẽ thì ở pin I, phản ứng oxy hoá Ag bởi H^+ không thể tự xảy ra (vì $\varphi^o_{Ag/Ag^+} = 0,799$, ở 298K) mà phải diễn ra theo hướng ngược lại.

Như vậy, pin I phải nhận được một công bên ngoài (từ pin II) để thực hiện phản ứng đó.

Sđđ của pin tổng:

$$E = E_I + E_{II}$$

Vì $E^o_I = E^o_{II}$, nên:

$$E = \frac{R.T}{F}.\ln\frac{[H^+]_I.[Ag^+]_{II}}{[H^+]_{II}.[Ag^+]_I} \qquad (11\text{-}19)$$

Nếu gọi L_{AgCl} là tích số hoà tan của AgCl thì:

$$[Ag^+]_I = \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]_I} \quad \text{và} \quad [Ag^+]_{II} = \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]_{II}}$$

Do đó, $E = \frac{R.T}{F}.\ln\frac{[H^+]_I.[Cl^-]_I}{[H^+]_{II}.[Cl^-]_{II}}$

Vì: $[H^+] = [Cl^-] = C$

Nên: $$E = \frac{2R.T}{F}.\ln\frac{C_1}{C_2} \qquad (11\text{-}20)$$

Hoặc đối với dung dịch thực:

$$E = \frac{2R.T}{F}.\ln\frac{a_1}{a_2} \qquad (11\text{-}20')$$

Vì $C_1 > C_2$ nên $E > 0$, nghĩa là, các phản ứng xảy ra trong pin là tự diễn biến:

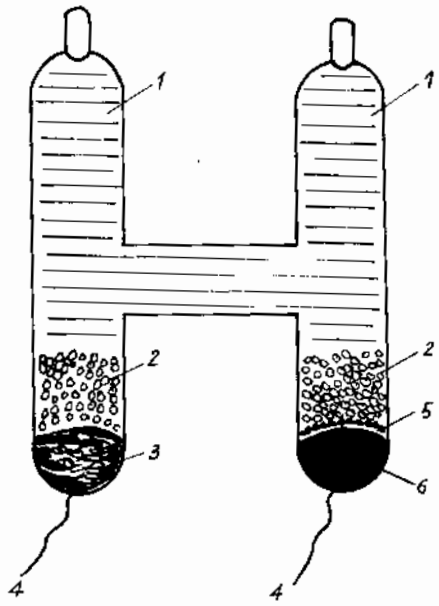
Pin I: $Ag + H^+ + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + Ag^+ + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + AgCl\downarrow$

Pin II: $AgCl + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Ag^+ + Cl^- + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Ag + H^+ + Cl^-\uparrow$

Kết quả là trong pin I, nồng độ của HCl giảm xuống và trong pin II nồng độ HCl tăng lên tương ứng. Sự san bằng nồng độ ở đây, không thực hiện bằng con đường chuyển vận ion trực tiếp mà bằng các phản ứng oxy hoá - khử điện hoá xảy ra ở các điện cực.

11.4. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ

11.4.1. Pin mẫu Weston



Hình 11-11. Pin Weston:

1. dung dịch $CdSO_4$ bão hoà;
2. tinh thể $CdSO_4.8/3H_2O$;
3. hỗn hống Cd - Hg;
4. dây Pt;
5. tinh thể Hg_2SO_4;
6. Hg.

Trong mục đo Sđđ của pin, chúng ta phải sử dụng một pin mẫu. Pin đó có Sđđ ổn định, ở 298K có giá trị E = 1,01083 V, nó được ứng dụng phổ biến hiện nay trên thế giới.

Cấu tạo của pin như sau (hình 11-11):

$$(-)\ Cd\ (Hg)\ |\ CdSO_4.\frac{8}{3}H_2O(r),\ CdSO_4,\ Hg_2SO_4(r)\ |\ Hg\ (+)$$

Cực (+) là một điện cực loại 2. Cực âm là một hỗn hống Cd - Hg (8g Cd trong 100g Hg). Lượng tinh thể $CdSO_4.8/3H_2O$ dư để bảo đảm dung dịch $CdSO_4$ luôn bão hoà ở mọi nhiệt độ. Phản ứng xảy ra trong pin là:

$$Cd + Hg_2SO_4 + \frac{8}{3}H_2O = 2Hg + CdSO_4.\frac{8}{3}H_2O$$

Sđđ của pin*Weston* phụ thuộc ít vào nhiệt độ, có thể xác định chính xác theo phương trình sau:

$$E = 1,01830 - 4,75.10^{-5}.(t-20) - 9,444.10^{-7}.(t-20)^2$$

Chú ý: khi sử dụng pin mẫu *Weston*, không được cho dòng điện lớn đi qua. Dòng điện cho phép chỉ một vài μA và trong một thời gian rất ngắn. Do cấu tạo của pin như trên (hình 11-11) nên không được đặt (cầm) ngược pin.

11.4.2. Đo pH của dung dịch

Dựa vào định nghĩa:

$$pH = -\log a_{H^+} \text{ (đối với dung dịch thực có nồng độ } [H^+] \text{ lớn)}$$

hoặc: $pH = -\log[H^+]$ (đối với dung dịch loãng).

Nguyên tắc đo pH như sau:

Thiết lập một pin gồm một điện cực so sánh (điện cực calomen SCE, điện cực clorua bạc...) còn điện cực kia là điện cực có điện thế phụ thuộc vào nồng độ H^+ của dung dịch muốn đo pH.

Ví dụ, ở 298K:

- thế điện cực của điện cực hydro: $\varphi = -0,059\ pH$
- thế điện cực của điện cực quinhydron: $\varphi = 0,0997 - 0,059\ pH$
- thế điện cực của điện cực bismut: $\varphi = 0,132 - 0,0503\ pH$
- thế điện cực của điện cực antimon: $\varphi = -0,050 - 0,051\ pH$

và điện cực thuỷ tinh.

(i). Đo pH bằng điện cực quinhydron

Quinhydron là một chất hữu cơ chứa hai dạng: quinon ($C_6H_4O_2$) và hydroquinon ($C_6H_4(OH)_2$) theo tỷ lệ 1 : 1.

Hoà một lượng quinhydron (dư) vào một thể tích dung dịch cần đo pH. Cắm vào đó một điện cực Pt (hoặc Au) chúng ta được một điện cực quinhydron, hoạt động theo phản ứng:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2 \qquad (a)$$

Hoặc viết đơn giản:

$$Q + 2H^+ + 2e = QH_2 \qquad (b)$$

Theo (10-2) ta có:

$$\varphi_{Q/QH_2} = \varphi^o_{Q/QH_2} + \frac{R.T}{2F}.\ln\frac{a_Q.a_H^2}{a_{QH_2}}$$

Vì: $\frac{a_Q}{a_{QH_2}} \approx \frac{C_Q}{C_{QH_2}} = 1$

Do đó:

$$\varphi_{Q/QH_2} = \varphi^o_{Q/QH_2} - 2,303.\frac{R.T}{F}.pH$$

Ở 298K, $\varphi^o_{Q/QH_2} = 0,6997$ V, do đó:

$$\varphi_{Q/QH_2} = 0,6997 - 2,303.\frac{8,314.298}{96500}.pH$$

$$\varphi_{Q/QH_2} = 0,6997 - 0,059.pH$$

Điện cực này có hệ số nhiệt độ điện thế:

$$\frac{d\varphi}{dT} = 7,36.10^{-4}\ V.độ^{-1}$$

Để đo pH, lắp một pin có sơ đồ như sau:

(–) Hg | Hg_2Cl_2, KCl (bão hoà) || H^+ (pH = ?) Q/QH_2 (Pt) (+)

Đo Sđđ của pin: SCE-Q/QH_2 (Pt) theo phương pháp xung đối (mục (ii), 11.2.2), ta được E:

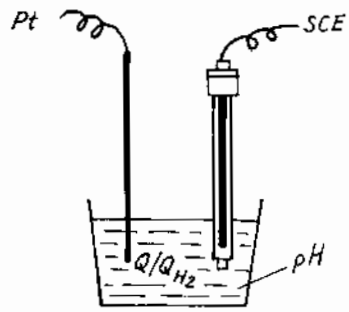
$$E = \varphi_{Q,QH} - \varphi_{SCE}$$

$$= 0,6997 - 0,059.pH - \varphi_{SCE}$$

Do đó:

$$pH = \frac{0,6997 - \varphi_{SCE} - E}{0,059} \qquad (11\text{-}21)$$

Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, nhanh chóng (vài giây, phản ứng (b) đã thiết lập cân bằng). Nhược điểm: không đo được các dung dịch có pH > 8 vì quinhydron dễ bị phân huỷ trong môi trường kiềm.



Hình 11-12. Đo pH theo điện cực quinhydron và calomen chuẩn (SCE):

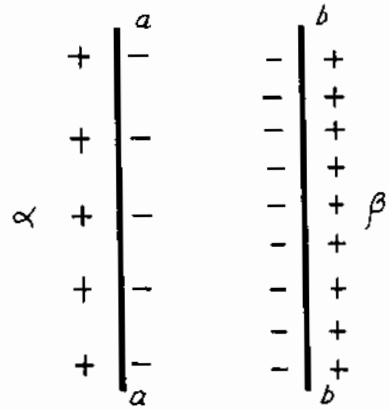
SCE: điện cực calomen tiêu chuẩn;

Pt: điện cực Pt nhúng trong dung dịch chứa Q và QH_2 cân bằng với dung dịch cần đo pH.

(ii). Đo pH theo điện cực thuỷ tinh

❖Thuỷ tinh là trạng thái quá lạnh của các silicat kim loại. Khi nhúng một màng thuỷ tinh vào dung dịch axit đặc, các proton H^+ có linh độ lớn và kích thước nhỏ sẽ thấm vào bề mặt bên trong của màng thuỷ tinh, trao đổi với các cation kim loại kiềm. Nếu xử lý một màng thuỷ tinh trong axit đặc đủ lâu, các ion H^+ đi khá sâu vào bên trong màng và choán chỗ đến mức màng đó đạt đến trạng thái "bão hoà" ion H^+.

Sau khi đã xử lý (bão hoà H^+) nếu nhúng màng thủy tinh vào hai dung dịch có nồng độ ion H^+ khác nhau (nhưng đều loãng hơn so với dung dịch xử lý) thì hai bên bề mặt của màng xuất hiện các lớp kép khác nhau (hình 11-13).



Hình 11-13. Sơ đồ xuất hiện các lớp kép hai bên bề mặt màng thuỷ tinh:

α: dung dịch có nồng độ ion $[H^+]_\alpha$;

β: dung dịch có nồng độ ion $[H^+]_\beta$.

Giả sử $[H^+]_\alpha > [H^+]_\beta$

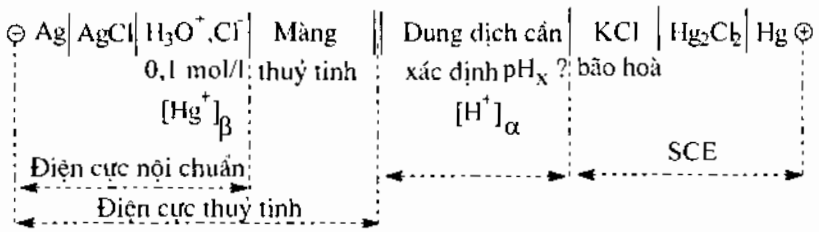
Vì $[H^+]_\alpha$ có nồng độ lớn hơn $[H^+]_\beta$ nên lượng ion H_m^+ của màng thuỷ tinh aa đi ra dung dịch ít hơn so với màng bb (như diễn tả ở sơ đồ hình (11-13)). Sự xuất hiện điện tích âm ở bề mặt điện cực của màng là do các ion H^+ rời bỏ khỏi bề mặt thuỷ tinh, tạo ra một lớp kép với các ion H^+ đó.

Điện thế φ tạo ra do lớp kép ở hai bên màng thuỷ tinh được xác định ở 298K là:

$$\varphi_{tt} = 0{,}059.\lg\frac{[H^+]_\alpha}{[H^+]_\beta} \qquad (11\text{-}22)$$

Từ (11-22) nhận thấy rằng, nếu một dung dịch axit đã biết nồng độ, chẳng hạn $[H^+]_\beta$, thì φ_{tt} chỉ phụ thuộc vào nồng độ $[H^+]_\alpha$ chưa biết của một dung dịch còn lại. Dựa vào nguyên tắc đó, người ta chế tạo ra điện cực thuỷ tinh.

Sơ đồ cấu tạo của một điện cực thuỷ tinh và cách ghép pin để đo pH như sau:


⊖ Ag | AgCl | H3O+,Cl- | Màng || Dung dịch cần | KCl | Hg2Cl2 | Hg ⊕
0,1 mol/l thuỷ tinh xác định pHX ? bão hoà
[Hg+]β [H+]α
Điện cực nội chuẩn
SCE
Điện cực thuỷ tinh

Sức điện động của pin này, ở 298K bằng:

$$E = -0{,}1067 + 0{,}059.pH \qquad (11\text{-}23)$$

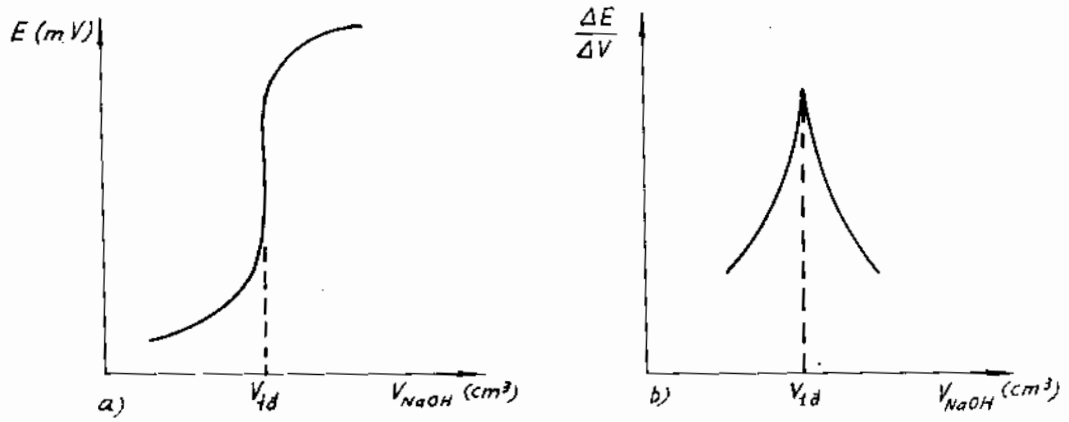
Đặt điện cực thuỷ tinh vào dung dịch cần đo pH_x, chờ đạt cân bằng, rồi đo Sđđ E của pin trên bằng phương pháp xung đối. Từ đó, có thể xác định được pH:

$$pH = \frac{E + 0{,}1067}{0{,}05915}$$

Ưu điểm của điện cực thuỷ tinh là điện thế điện cực của nó không phụ thuộc vào sự có mặt của các chất oxy hoá trong dung dịch, giá trị điện thế nhanh đạt cân bằng, thao tác đơn giản.

Nhược điểm chính là điện trở khá lớn, do đó đòi hỏi phải sử dụng các thiết bị đo đạc nhạy với các tín hiệu về điện. Chính vì thế mà ngày nay người ta thường bán sẵn các máy đo pH dựa trên nguyên tắc sử dụng điện cực thuỷ tinh, có độ nhạy cao, không nên dùng điện cực thuỷ tinh để đo pH của các dung dịch kiềm, pH > 9 - 10, vì bấy giờ điện thế của điện cực bị ảnh hưởng của các ion kim loại, đặc biệt là kim loại kiềm. ❖

(iii). Chuẩn độ điện thế kế



Hình 11-14.a. Đồ thị sự phụ thuộc của E và thể tích NaOH chuẩn độ.

b. Đồ thị biến thiên $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ theo thể tích NaOH chuẩn độ.

Bản chất của phương pháp này là thay thế các chất chỉ thị màu trong việc định phân bằng cách theo dõi sự biến thiên thế điện cực hoạt động thuận nghịch với ion cần định phân.

Nguyên tắc của phương pháp này là: tại điểm tương đương nếu thêm một lượng nhỏ (dư) chất dùng định phân, thì điện thế của điện cực sẽ thay đổi nhảy vọt.

Ví dụ, để chuẩn độ axit, người ta lắp một pin, trong đó có một điện cực hoạt động thuận nghịch với ion H^+ của axit.

$$(-)\ (Pt)\ H_2 \mid HCl \parallel KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg\ (+)$$

Phía trái là điện cực hydro, phía phải là điện cực calomen, SCE.

Điện thế điện cực của H_2:

$$\varphi_{H^+ \mid \frac{1}{2}H_2} = \frac{R.T}{F}.\ln\frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

nếu $P_{H_2} = 1$ atm, nhiệt độ 298K thì:

$$\varphi_{H^+ \mid \frac{1}{2}H_2} = 0{,}059.\lg a_{H^+} = -0{,}059.pH$$

Sức điện động của pin trên:

$$E = \varphi_{SCE} - \varphi_{H^+ \mid \frac{1}{2}H_2} = \varphi_{SCE} + 0{,}059.pH$$

Đo E ứng với các giá trị thể tích (V) của NaOH. Xây dựng đồ thị "E - V_{NaOH}" và "$\frac{\Delta E}{\Delta v} - V_{NaOH}$" như trên hình 11-14.

Biết thể tích tương đương của NaOH, chúng ta sẽ xác định được nồng độ của HCl.

Bên cạnh phép định phân axit, bazơ thông thường, người ta còn sử dụng phương pháp này để định phân các phản ứng kết tủa, tạo phức và phản ứng oxy hoá - khử.

(iv). Xác định hệ số hoạt độ ion trung bình của chất điện ly $\gamma_\pm$

Để xác định $\gamma_\pm$ của dung dịch HCl có nồng độ C, chúng ta lắp một pin có các điện cực hoạt động thuận nghịch với H^+ và Cl^-.

$$(-)\ (Pt)\ H_2\ (1\ atm)\ |\ HCl,\ C\ |\ Hg_2Cl_2\ |\ Hg\ (+)$$

Dung dịch HCl dùng chung cho cả hai điện cực. Pin lắp như thế không có hiệu ứng khuyếch tán. Phản ứng xảy ra trong pin.

$$Hg_2Cl_2 + H_2 = 2Hg + 2H^+ + 2Cl^-$$

Theo (10-10):

$$E = E^o - \frac{R.T}{2F}.\ln a^2_{H^+}.a^2_{Cl} \qquad (a)$$

Vì $p_{H_2} = 1$ atm, $a_{Hg_2Cl_2} = 1$, $a_{Hg} = 1$.

Theo định nghĩa (10-22):

$$a_\pm = \sqrt{a_{H^+}.a_{Cl}} \qquad (b)$$

$$a_\pm = \gamma_\pm.C_\pm$$

Đối với chất điện ly 1 - 1 như HCl:

$$C_{H^+} = C_{Cl} = C$$

nên: $$a_\pm = \gamma_\pm.C \qquad (c)$$

Thay (b) vào (a) ta được:

$$E = E^o - \frac{R.T}{2F}.\ln a^4_\pm = E^o - \frac{2R.T}{F}.\ln a_\pm \qquad (d)$$

Thay (c) vào (d), ta có:

$$E = E^o - \frac{2R.T}{F}.\ln \gamma_\pm.C \qquad (e)$$

Nếu T = 298K, thì:

$$E = E^{o} - 0{,}0118.\lg C - 0{,}0118.\ln \gamma_{\pm}$$

Hoặc:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{\varphi^{o}_{cal} - 0{,}0118.\lg C - E}{0{,}0118} \qquad (h)$$

Trong trường hợp này, chúng ta có: $E^{o} = \varphi^{o}_{cal}$

Vậy đo Sđđ E của pin ứng với các giá trị C khác nhau, chúng ta sẽ xác định được các $\gamma_{\pm}$ tương ứng. Từ đó, có thể biết được $a_{\pm}$ theo quan hệ: $a_{\pm} = \gamma_{\pm}.C$.

11.5. CÁC NGUỒN ĐIỆN HOÁ HỌC THÔNG DỤNG

11.5.1. Các loại pin

Pin là nguồn điện một chiều được tạo ra nhờ năng lượng của các phản ứng hoá học. Pin được ứng dụng rộng rãi trong kỹ thuật vô tuyến, thông tin, điện tử, tự động hoá và nhiều lĩnh vực kinh tế quốc dân khác.

(i). Pin khô Leclanché* (Lơclansê)

Pin khô *Leclanché* được chế tạo đầu tiên năm 1868 bằng cách làm "khô" (đặc) chất điện ly trong hồ tinh bột.

Cấu tạo của pin:

$$(-)\ Zn\ (r)\ |\ NH_4Cl,\ dd\ \vdots\ NH_4Cl,\ dd\ |\ MnO_2\ (r)\ C\ (+)$$

với ký hiệu:

r: trạng thái rắn;

dd: trạng thái dung dịch ở dạng hồ điện giải;

C: cọc than graphit dẫn điện;

Sđđ của pin ≈ 1,5 V.

Các phản ứng xảy ra ở các điện cực như sau:

$$(-)\quad Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

$$(+)\quad 2NH_4^{+} + 2MnO_2\,(r) + 2e \rightarrow NH_3 + 2MnO(OH)$$

---

* Leclanché, kỹ sư người Pháp (1839 - 1882) phát minh ra pin dioxyt mangan.

Phản ứng tổng cộng:

$$Zn + 2NH_4^+ + 2MnO_2\,(r) \rightarrow Zn^{2+} + NH_3 + 2MnO(OH)$$

Zn^{2+} tạo với NH_3 thành một phức chất $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$. Phức này tích tụ dần dần quanh cực dương làm cho pin mất dần khả năng hoạt động.

Năm 1888 *Gassner* cải tiến chế tạo chất điện ly dưới dạng gel ướt.

Pin *Leclanché* là loại được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay. Ở Việt Nam pin *Leclanché* được sản xuất dưới nhãn hiệu pin Con Thỏ (Văn Điển, Hà Nội), pin Con Ó.

(ii). Pin kiềm mangan

Cấu tạo:

(−) Zn, Hg | KOH, dd | MnO_2, C (+)

Phản ứng ở các điện cực:

$$(-) \quad \begin{cases} Zn + 4OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4(H_2O)_2]^{2-} + 2e \\ [Zn(OH)_4(H_2O)_2]^{2-} \rightarrow ZnO + 2OH^- + 3H_2O \end{cases} \qquad (i)$$

$$(+) \quad \begin{cases} MnO_2 + H_2O + e \rightarrow MnO(OH) + OH^- \\ MnO(OH) + H_2O + e \rightarrow Mn(OH)_2 + OH^- \end{cases}$$

Ở cực âm, ZnO phủ dần lên Zn và làm cho Zn thụ động, cản trở phản ứng (i) tiếp tục xảy ra.

(iii). Pin kiềm thuỷ ngân

Pin này là nguồn điện chủ yếu dùng cho các máy tính nhỏ: cực âm là Zn, cực dương bằng thép và tác nhân oxy hoá là oxyt thuỷ ngân II (HgO) trong một môi trường kiềm (KOH và $Zn(OH)_2$).

Phản ứng tổng cộng là:

$$Zn\,(r) + HgO\,(r) + H_2O + 2OH^- \rightarrow Hg + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

(iv). Pin nhiên liệu

Pin là phương tiện chuyển trực tiếp năng lượng của phản ứng oxy hoá - khử thành điện năng. Xét về mặt năng lượng, quá trình này thuận lợi hơn việc chuyển hoá các nhiên liệu qua con

đường đốt cháy (oxy hoá) để thu nhiệt, rồi sau đó mới chuyển thành điện năng. Tất nhiên cách thứ hai này đơn giản và khả thi hơn rất nhiều, nhưng hiệu suất thấp so với cách thứ nhất.

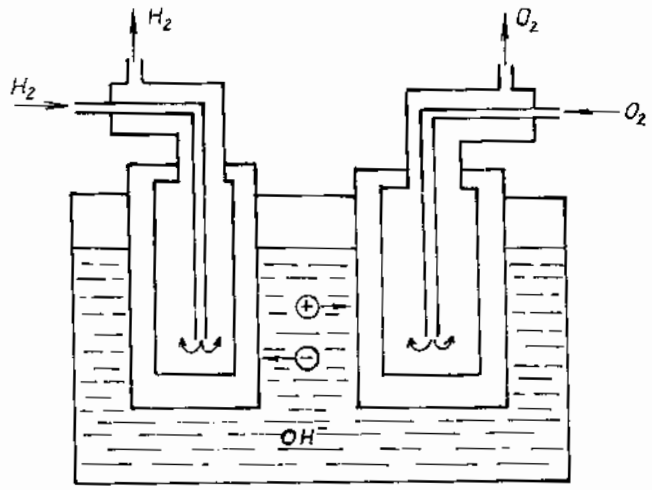
Hiện nay người ta đang tiến hành nghiên cứu, hoàn thiện và phát triển một loại pin dựa trên phản ứng cháy của H_2:

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$$

Pin đó được gọi tên là *pin nhiên liệu*.

Sơ đồ hoạt động của pin như sau (hình 11-15)

Hai điện cực là những vật liệu rắn xốp có dòng H_2 và O_2 đi qua, nhúng trong một dung dịch kiềm KOH.



Hình 11-15. Sơ đồ cấu tạo pin nhiên liệu $H_2 + O_2$:

Khi pin hoạt động:

Cực âm: $2H_2 + 4OH^- - 4e \rightarrow 4H_2O$

Cực dương: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

Phản ứng tổng cộng: $2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$

Nước do pin nhiên liệu tạo ra được liên tục chuyển khỏi pin.

Hiện nay người ta đã chế tạo được các pin nhiên liệu oxy - hydro hoạt động ở áp suất 30 - 40 atm ở nhiệt độ 200°C.

Về nguyên tắc, hiệu suất chuyển hoá của pin nhiên liệu có thể đạt đến ≈ 100%. Tuy nhiên, còn có rất nhiều vấn đề về khoa học và công nghệ cần phải tiến hành nghiên cứu về pin nhiên liệu để đáp ứng yêu cầu sử dụng thực tế.

11.5.2. Acquy

Acquy là nguồn điện hoá học có khả năng hoạt động lâu dài nhờ tính chất thuận nghịch của quá trình phóng điện và nạp điện của nó. Khi nạp điện ắc quy tích trữ năng lượng từ dòng điện của nguồn điện ngoài nhờ một phản ứng hoá học. Khi phóng điện, năng lượng đó lại toả ra thành dòng điện mạch ngoài do sự xảy ra ngược lại của phản ứng nói trên.

Về nguyên tắc, tính chất và sự hoạt động của acquy không khác gì với pin hoá học, nhưng các phản ứng điện cực cũng như phản ứng tạo dòng điện trong acquy là *thuận nghịch*.

(i). Acquy chì (cũng thường được gọi là *acquy axit* có ứng dụng rất phổ biến)

Cấu tạo của acquy chì:

$$(-)\ Pb,\ PbSO_4\ (r)\ |\ H_2SO_4\ (32\text{-}34\%)\ |\ PbO_2,\ Pb\ (+)$$

Các phản ứng xảy ra:

– ở điện cực bên trái:

$$Pb + SO_4^{2-} \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4\ (r) + 2e$$

– ở điện cực bên phải:

$$PbO_2\ (r) + 4\ H^+ + SO_4^{2-} + 2c \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4\ (r) + 2\ H_2O$$

Phản ứng tổng cộng:

$$Pb + PbO_2\ (r) + 4\ H^+ + 2\ SO_4^{2-} \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} 2\ PbSO_4\ (r) + 2\ H_2O$$

Sđđ (hiệu điện thế hai điện cực mạch hở) của *acquy* chì từ 1,95 - 2,15 V.

Acquy chì được phát minh năm 1859 do *G.Pauté* [*]. Hiện nay, trên một nửa lượng chì thế giới sản xuất ra được dùng để sản xuất acquy chì.

Ưu điểm chính: rẻ, đường cong nạp điện - phóng điện ít biến đổi theo thời gian.

---

[*] Gaston Planté (1834 - 1889) nhà vật lý Pháp, phát minh ra acquy chì năm 1859.

Nhược điểm: tuổi thọ không cao, thoát hơi axit khi nạp điện.

(ii). Acquy kiềm niken - cadmi (Ni - Cd) và niken - sắt (Ni - Fe) (được dùng phổ biến thứ hai sau acquy chì)

Phản ứng tạo dòng điện như sau:

$$2\ NiOOH + M + 2\ H_2O \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} 2\ Ni(OH)_2 + M(OH)_2$$

ở đây, M: Cd hoặc Fe, chất điện ly - dung dịch KOH, đôi khi thêm LiOH để tăng khả năng làm việc của điện cực oxyt niken. Sđđ ≈ 1,30 - 1,34 V đối với acquy Ni - Cd và ≈ 1,37 - 1,41 đối với acquy Ni - Fe. Acquy kiềm có tuổi thọ cao, đạt đến 1 - 2 nghìn chu kỳ phóng - nạp điện.

Ngoài ra, người ta còn chế tạo các loại acquy khác như:

- acquy niken - bạc, với phản ứng:

$$Ag_2O + Zn \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} ZnO + 2\ Ag$$

Sđđ: 1,60 - 1,85 V với 100 - 200 chu kỳ làm việc.

- acquy niken - hydro, với phản ứng:

$$2\ NiOOH + H_2 \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} 2\ Ni(OH)_2$$

Sđđ: 1,32 - 1,36 V, với một vài nghìn chu kỳ làm việc.

Cuối cùng, giới thiệu một loại acquy sử dụng chất điện ly không nước đang có rất nhiều hứa hẹn. Đó là acquy lưu huỳnh - natri với chất điện ly rắn keramit chế tạo từ aluminat natri. Tác nhân dẫn điện là ion Na^+. Acquy làm việc ở 300 - 350°C, với phản ứng:

$$3\ S + 2\ Na \underset{\text{nạp điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftharpoons}} Na_2S_3$$

Sđđ là 2,08 V. Người ta lắp ghép nhiều acquy thành bộ để có điện thế cao. Loại acquy này được sử dụng nhiều trong các thiết bị cần nguồn điện khởi động mạnh: các máy kéo nặng, khởi động động cơ,...

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Nguyên tắc cấu tạo tổng quát của một pin hoá học.
2. Nguyên nhân xuất hiện các lớp điện tích kép của các loại điện thế điện cực.
3. Mô tả sơ đồ hình thành lớp kép và điện thế điện cực của điện cực kim loại trong dung môi nước hoặc dung dịch nước của các muối kim loại.
4. Phân biệt các loại điện cực: loại 1, loại 2 và điện cực oxy hoá - khử. Viết phương trình điện thế *Nernst* của từng loại điện cực tương ứng.
5. Nguyên tắc thành lập và cấu tạo của một pin hoá học. Viết phương trình mô tả sức điện động (Sđđ) phụ thuộc nồng độ các chất điện ly trong một pin hoá học.
6. Trình bày phương pháp đo Sđđ của pin. Tại sao người ta không dùng von kế để đo Sđđ ?
7. Trình bày cấu tạo của pin mẫu *Weston*. Vì sao người ta hay dùng điện cực loại 2 để làm điện cực so sánh ?
8. Nêu các ứng dụng chính của phương pháp dựa vào phản ứng điện hoá (đo Sđđ của pin) và nguyên tắc hoạt động của từng phương pháp.
9. Kể tên các nguồn điện hoá học mà anh chị biết, viết các phản ứng hoá học xảy ra trong các nguồn điện đó.

Bài tập

1. Thành lập các pin (điện cực dương, điện cực âm) dưới dạng công thức sơ đồ cấu tạo pin để thực hiện các phản ứng sau:

a/ $Cd + CuSO_4 = CdSO_4 + Cu$

b/ $2Ag^+ + H_2 = 2Ag + 2H^+$

c/ $H_2 + Cl_2 + 2HCl$

d/ $Zn^{2+} + 2Fe^{3+} = Zn^{2+} + 2Fe^{2+}$

2. Tính Sđđ của pin ở 298K ?

(Pt) Cl_2 (1 atm) Cl^- (a = 1) ‖ Zn^{2+} (a = 1) Zn

Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin đó. Tính ΔG^0_{298}. Nhận xét ?

Đáp số: - 2,121 V

ΔG^0_{298} = 409,353 kJ

Phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại:

$Zn^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + Zn$

3. Thành lập pin xảy ra theo phản ứng:

Fe^{2+} (a = 1) + Ce^{4+} (a = 1) = Fe^{3+}(a = 1) + Ce^{3+} (a = 1)

Tính Sđđ E^{o}_{298} và ΔG^{o}_{298} ?

Đáp số: 0,839 von, -80,88 kJ

4. Sức điện động của pin:

Hg | Hg_2Cl_2 | KCl (0,1 N) || H^+ (pH = ?) Quinhydron (Pt) ở 298K là 0,15V. Tính pH của dung dịch.

Đáp số: 3,65

5. Tính hằng số cân bằng của phản ứng theo điện thế điện cực tiêu chuẩn:

$ZnSO_4 + Cd = CdSO_4 + Zn$

Tính công của phản ứng đó trong điều kiện hoàn toàn thuận nghịch, và T, P = const, $a_{Zn^{2+}} = 0,001$, $a_{Cd^{2+}} = 0,125$, T = 298 K.

Đáp số: Phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại, với $K = 1,6.10^{12}$

$A = 8,14.10^7$ kJ/mol.

6. Xác định ΔH của phản ứng:

$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$

Nếu Sđđ của pin hoạt động thuận nghịch với phản ứng trên:

T, K	273	276
E, V	1,0960	1,0961

Đáp số: $-2,1.10^5$ kJ

CHƯƠNG **12**

ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

Trong chương 11, chúng ta nghiên cứu các điện cực và pin trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động học, trong đó, các điện thế điện cực và sức điện động của pin (φ và E) được xác định ở trạng thái cân bằng khi mạch hở (hai điện cực không được nối với nhau bằng dây dẫn loại 1, và mạch ngoài không có dòng điện chạy qua).

Tuy nhiên, trong thực tế, khi pin làm việc hoặc khi thực hiện một quá trình điện phân thì luôn luôn có một dòng điện liên tục chạy qua dây dẫn loại 1 (các dây dẫn kim loại) và dây dẫn loại 2 (điện cực - chất điện ly), khi đó, pin và các điện cực hoạt động trong điều kiện bất thuận nghịch nhiệt động học.

Việc nghiên cứu các hệ phản ứng điện hoá trong điều kiện như thế là hết sức cần thiết để hiểu rõ bản chất và quy luật của nhiều quá trình điện hoá xảy ra trong công nghiệp và trong tự nhiên.

12.1. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG ĐIỆN HOÁ

12.1.1. Các định nghĩa

Một bình điện phân hoặc một nguồn điện hoá học đều có hai điện cực (vật dẫn electron) và một hoặc một số chất điện ly (vật dẫn ion).

Trong cả hai trường hợp, người ta đều gọi:

- *Anot là điện cực ở đó xảy ra phản ứng oxy hoá:*

  Ví dụ: $Cu - 2e = Cu^{2+}$

  $Ag - e = Ag^{+}$, v.v...

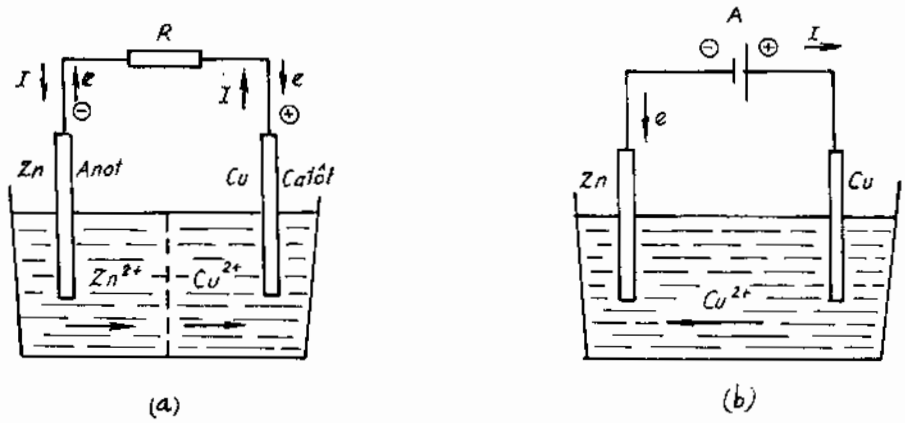
- *Catot là điện cực ở đó xảy ra phản ứng khử:*

Ví dụ: $Cu^{2+} + 2e = Cu$

$Zn^{2+} + 2e = Zn$, v.v...

Mặt khác, theo quy ước, thì dòng điện bao giờ cũng có chiều từ cực dương đến cực âm (còn electron có chiều ngược lại) của nguồn điện, do đó, cần lưu ý khi sử dụng các thuật ngữ anot, catot, cực dương, cực âm của pin và hệ điện phân.

Ví dụ: Một pin (–) Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu (+)



Hình 12-1. Sơ đồ của pin (a) và của bình điện phân (b):

a.Pin đồng - kẽm:

$\xrightarrow{I}$: dòng điện mạch ngoài;

$\xrightarrow{e}$: electron mạch ngoài;

$\xrightarrow{Cu^{2+}}$: $\xrightarrow{Zn^{2+}}$: cation chuyển dịch theo chiều điện trường.

b.Bình điện phân:

$\xrightarrow{I}$: dòng điện mạch ngoài;

$\xrightarrow{e}$: electron mạch ngoài;

$\xrightarrow{Cu^{2+}}$: cation Cu^{2+} chuyển dịch theo chiều điện trường;

: nguồn điện ngoài.

và một bình điện phân được cấu tạo như trên hình (12-1).

Đối với pin: $\varphi_{Cu/Cu^{2+}} > \varphi_{Zn/Zn^{2+}}$

Đồng là cực dương (+), ở đó xảy ra phản ứng khử:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

nên đó là catot.

Zn là cực âm (-) , ở đó xảy ra phản ứng oxy hoá:

$$Zn - 2e = Zn^{2+}$$

nên cực Zn là anot.

Đối với bình điện phân:

Cu được nối với cực (+) của nguồn điện, ở đó có phản ứng oxy hoá:

$$Cu - 2e = Cu^{2+}$$

nên cực Cu là anot.

Zn được nối với cực (-) của nguồn điện, ở đó có phản ứng khử:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Cu bám vào cực Zn, trong trường hợp này Zn là catot.

Tóm lại:

Đối với pin: catot (cực dương), anot (cực âm).

Đối với bình điện phân: catot (cực nối với cực âm của nguồn điện ngoài), anot (cực nối với cực dương của nguồn điện ngoài).

- ***Điện cực đơn***: Đó là một hệ gồm kim loại - chất điện ly mà trên bề mặt phân cách pha chỉ xảy ra có một phản ứng điện cực duy nhất.

Ví dụ: Một thanh đồng nhúng trong một dung dịch sunfat đồng (không có O_2 hoà tan). Trên bề mặt điện cực đồng, chỉ xảy ra phản ứng:

$$Cu/Cu^{2+}: \qquad Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$$

hoặc một dây Pt nhúng trong dung dịch sunfat sắt II và sắt III:

$$(Pt)\ Fe^{2+}, Fe^{3+}: \quad Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

- ***Điện cực bội***: Đó là một hệ gồm kim loại - chất điện ly mà trên bề mặt phân cách pha có thể xảy ra nhiều phản ứng điện cực đồng thời.

Ví dụ: một thanh đồng nhúng trong dung dịch muối sunfat đồng có hoà tan O_2, trong môi trường axit nhẹ.

Trên bề mặt điện cực đó có các phản ứng xảy ra:

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$$

$$1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$$

Phản ứng tổng cộng:

$$Cu + 1/2\ O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2O$$

12.1.2. Tốc độ của phản ứng điện hoá

Nếu xét một phản ứng điện cực (phản ứng khử):

$$a\ Ox + ne \rightarrow b\ Red \qquad (a)$$

ở đây: Ox: dạng oxy hoá;

Red: dạng khử;

a, b: các hệ số tỷ lượng;

n: hệ số electron trao đổi giữa dạng Ox và dạng Red.

Theo định nghĩa về tốc độ phản ứng thì:

$$\left.\begin{aligned} v_{Red} &= -\frac{1}{a}.\frac{dm_{Ox}}{dt} \\ \text{hoặc:}\quad v_{Red} &= \frac{1}{b}.\frac{dm_{Red}}{dt} \end{aligned}\right\} \qquad (b)$$

trong đó, dm_{Ox}: biến thiên số mol dạng oxy hoá (giảm đi) trên một *đơn vị bề mặt* điện cực, trong một đơn vị thời gian;

dm_{Red}: biến thiên số mol dạng khử (tăng lên) trên một *đơn vị bề mặt* điện cực, trong một đơn vị thời gian.

Nếu xét một phản ứng oxy hoá ở điện cực:

$$b\ Red \rightarrow a\ Ox + ne \qquad (c)$$

thì chúng ta có kết quả tương tự:

$$v_{Ox} = -\frac{1}{b}.\frac{dm_{Red}}{dt} = \frac{1}{a}.\frac{dm_{Ox}}{dt} \qquad (d)$$

Từ (a) và (c) chúng ta thấy các phản ứng điện hoá xảy ra đều thông qua sự trao đổi electron giữa dạng Ox và dạng Red. Do đó, tốc độ phản ứng có thể biểu diễn qua sự biến thiên số electron của phản ứng.

Do đó:

$$v_{Red} = -\frac{1}{n}.\frac{dm_{e.Red}}{dt}, \qquad (e)$$

trong đó, n: hệ số tỷ lượng trao đổi electron.

Ví dụ: $Zn^{2+} + 2e = Zn$

$n = 2$

$dm_{e.Red}$: biến thiên lượng electron trao đổi trong phản ứng khử điện hoá;

dt: khoảng thời gian dt.

Tương tự ta có đối với phản ứng (c):

$$v_{Ox} = \frac{1}{n}.\frac{dm_{e.Ox}}{dt} \qquad (g)$$

Mặt khác, chúng ta biết rằng:

$$q = m_e.F$$

trong đó, q: điện lượng [*culông*]

m_e: lượng electron [mol];

F: số *Faraday* = 96500 *culông*.

Hoặc: $dq = dm_e.F$

Ví xét cho một đơn vị bề mặt, do đó:

$i = \frac{dq}{dt} = \frac{F.dm_e}{dt}$ = mật độ dòng điện (dòng điện trên một đơn vị tiết diện điện cực, A/m^2).

Như vậy, ta có:

$$v_{Red} = -\frac{i_{Red}}{n.F} \quad \text{hoặc} \quad v_{Ox} = \frac{i_{Ox}}{n.F} \tag{12-1}$$

hoặc viết dưới dạng chung:

$$v = \frac{i}{n.F} \tag{12-2}$$

(12-2) là biểu thức biểu diễn tốc độ phản ứng điện hoá xảy ra ở bề mặt điện cực.

Trong biểu thức (12-2): v [mol/m^2.s];

i: mật độ dòng điện [A/m^2];

F: 96500 *culông*.

Vì i_{Red} ngược chiều với dòng điện ngoài (ngược chiều với điện trường) nên có giá trị âm, do đó trước (12-1) có dấu – để v luôn có giá trị dương.

Nhận xét:

– Nếu phản ứng oxy hoá và khử cùng xảy ra đồng thời trên một điện cực:

$$a\,Ox + ne \leftrightharpoons b\,Red$$

thì mật độ dòng điện tổng cộng i là tổng mật độ dòng điện khử i_{Red} và mật độ dòng điện oxy hoá i_{Ox}:

$$i = i_{Ox} + i_{Red} = n.F.(v_{Ox} - v_{Red})$$

– Nếu một phản ứng điện hoá đạt đến trạng thái cân bằng $(v_{Ox} = v_{Red})$ thì i tổng bằng không, mặc dầu $-i_{Red} = i_{Ox} \neq 0$. Trong trường hợp này $-i_{Red} = i_{Ox} = i_o$, i_o được gọi là *mật độ dòng trao đổi*.

– Biểu thức (12-2) chứng tỏ rằng, nếu mật độ dòng điện i càng lớn thì tốc độ phản ứng điện hoá càng lớn và ngược lại. Nhờ biểu thức (12-2) mà chúng ta dễ dàng nghiên cứu động học các quá trình điện cực, nếu xác định thực nghiệm được các giá trị của i.

12.1.3. Sự khuếch tán. Mật độ dòng khuếch tán i_{kt}. Mật độ dòng giới hạn i_{gh}

Ở trên chúng ta đã xét đến tốc độ của phản ứng điện hoá ứng với trường hợp giai đoạn phản ứng điện cực là *chậm nhất*, quyết định tốc độ chung của phản ứng.

Tuy nhiên, chúng ta đều biết rằng, để thực hiện các phản ứng ở bề mặt điện cực, cần phải vận chuyển các chất (các ion) tham gia phản ứng từ trong lòng dung dịch điện ly đến điện cực. Nếu giai đoạn khuếch tán này có tốc độ nhỏ thì tốc độ chung của phản ứng điện hoá phụ thuộc vào giai đoạn khuếch tán này.

Theo (8-6) ta có vận tốc khuếch tán:

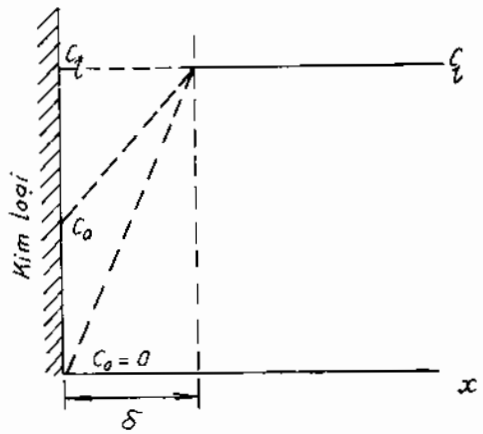
$$v_{kt} = \frac{D}{\delta}.(C_l - C_o), \qquad (a)$$

trong đó: D: hệ số khuếch tán;

δ: chiều dày của lớp khuếch tán;

C_l: nồng độ trong dung dịch của chất (ion) tham gia phản ứng;

C_o: nồng độ của chất đó ở bề mặt điện cực (hình 12-2).



Hình 12-2. Sơ đồ khuếch tán.

Vì sự chuyển chất (ion) tạo ra dòng chuyển dịch điện tích nên có thể biểu diễn v_{kt} bằng mật độ dòng điện.

Theo định nghĩa:

$$v_{kt} = \frac{dm_{kt}}{dt}$$

dm_{kt} : lượng chất khuếch tán trong một đơn vị thời gian qua một đơn vị tiết diện.

Do đó:

$$\frac{dm_{kt}}{dt} = \frac{D}{\delta}.(C_l - C_o) \qquad (b)$$

Hoặc viết:

$$\frac{dm_{kt}}{dt}.n.F = \frac{D}{\delta}.(C_l - C_o).n.F \quad (c)$$

trong đó, n: số điện tích của ion. Ví dụ Zn^{2+}, n = 2;

F: số *Faraday*.

Vì $dm_{kt}.n.F = dq_{kt}$ = điện lượng được chuyển vận bằng khuếch tán:

$$\frac{dq_{kt}}{dt} = i_{kt} = \text{mật độ dòng khuếch tán} \quad (d)$$

Từ (c) và (d) ta có:

$$i_{kt} = n.F.\frac{D}{\delta}.(C_l - C_o) \quad (12\text{-}3)$$

(12-3) biểu diễn mật độ dòng khuếch tán. Nếu tốc độ phản ứng điện cực rất lớn, nồng độ bề mặt của ion tham gia phản ứng $C_o = 0$ thì (12-3) trở thành:

$$i_{gh} = n.F.\frac{D}{\delta}.C_l = \text{const} \quad (12\text{-}4)$$

i_{kt} đạt đến giá trị giới hạn, nên người ta gọi mật độ dòng khuếch tán trong điều kiện đó là *mật độ dòng giới hạn*, i_{gh}.

Nhận xét:

- Từ (12-3) và (12-4) ta có:

$$\frac{i_{kt}}{i_{gh}} = 1 - \frac{C_o}{C_l}$$

hoặc:
$$\frac{C_o}{C_l} = 1 - \frac{i_{kt}}{i_{gh}} \quad (12\text{-}5)$$

Xác định được tỷ số $\frac{i_{kt}}{i_{gh}}$ chúng ta có thể biết được nồng độ C_o trên bề mặt điện cực ứng với một i_{kt} đã cho:

$$C_o = C_l.(1 - \frac{i_{kt}}{i_{gh}}) \quad (12\text{-}5')$$

12.2. QUÁ THẾ - SỰ PHÂN CỰC

12.2.1. Quá thế

(i). Định nghĩa

Đối với một điện cực đơn, ví dụ Cu/Cu^{2+}, tại bề mặt phân cách kim loại/dung dịch xảy ra phản ứng:

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \qquad (a)$$

Khi điện cực ở trạng thái cân bằng (không có dòng điện chuyển qua điện cực, mạch hở) thì điện thế điện cực φ được gọi là điện thế cân bằng, hay gọi là điện thế *Nernst* (φ^{cb}). Theo (11-3) ta có:

$$\varphi^{cb}_{Cu\,Cu^{2+}} = \varphi^{o}_{Cu\,Cu^{2+}} + \frac{R.T}{n.F}.\ln[Cu^{2+}]$$

Ở 298K ta có:

$$\varphi^{cb}_{Cu\,Cu^{2+}} = \varphi^{o}_{Cu\,Cu^{2+}} + 0{,}0295.\ln[Cu^{2+}] \qquad (b)$$

Nếu người ta "áp" ("đặt") lên điện cực Cu một điện thế ngoài khác với $\varphi^{cb}_{Cu\,Cu^{2+}}$ thì, khi:

a/ $\varphi > \varphi^{cb}_{Cu\,Cu^{2+}}$ → nồng độ $[Cu^{2+}]$ tăng, do phản ứng (a) xảy ra theo hướng:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$

và có một dòng điện chuyển qua bề mặt điện cực, đó là dòng điện "oxy hoá" hoặc được gọi là *dòng anot*.

b/ $\varphi < \varphi^{cb}_{Cu\,Cu^{2+}}$ → nồng độ $[Cu^{2+}]$ giảm, do phản ứng (a) xảy ra theo hướng:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

và tạo ra một dòng điện khử, hay được gọi là dòng catot.

Sự khác nhau giữa điện thế φ áp vào điện cực và điện thế cân bằng của điện cực φ^{cb} được gọi là *quá thế*, ký hiệu bằng η.

$$\eta = \varphi - \varphi^{cb} \qquad (12\text{-}6)$$

Như vậy, quá thế của điện cực là dương, $\varphi > \varphi^{cb}$ thì điện cực là anot (phản ứng oxy hoá). $\eta > 0$ tạo ra *dòng anot*.

Khi quá thế âm $\varphi < \varphi^{cb}$, điện cực là catot (phản ứng khử), dòng điện đi qua điện cực là *dòng catot*.

Trong điện hoá, người ta hay sử dụng đại lượng mật độ dòng điện:

$$i = \frac{I}{S},$$

trong đó: i: mật độ dòng điện [A/m^2];

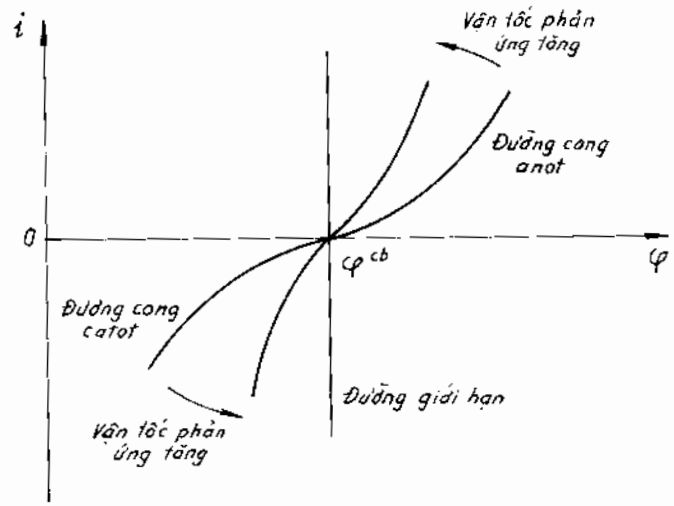
I: cường độ dòng điện [A];

S: diện tích bề mặt điện cực [m^2].

Từ (12-2) chúng ta biết rằng i là đại lượng đặc trưng cho tốc độ phản ứng điện hoá. Do đó trong khi nghiên cứu động học các phản ứng điện hoá, người ta thường xác định các đường cong biểu diễn quan hệ $\varphi = f(i)$. Các đường cong đó thường được gọi là các *đường cong phân cực* hay *đường cong "dòng - thế"*.

Hiện tượng dịch chuyển điện thế điện cực so với điện thế điện cực cân bằng (φ^{cb}) do một dòng điện chuyển qua điện cực được gọi là *sự phân cực* điện cực.

(ii). Dáng của các đường cong phân cực



Hình 12-3. Các đường cong phân cực nhanh.

Dáng của các đường cong phân cực phụ thuộc vào tốc độ của phản ứng điện hoá và các biến đổi có thể xảy ra ở bề mặt điện cực nghiên cứu.

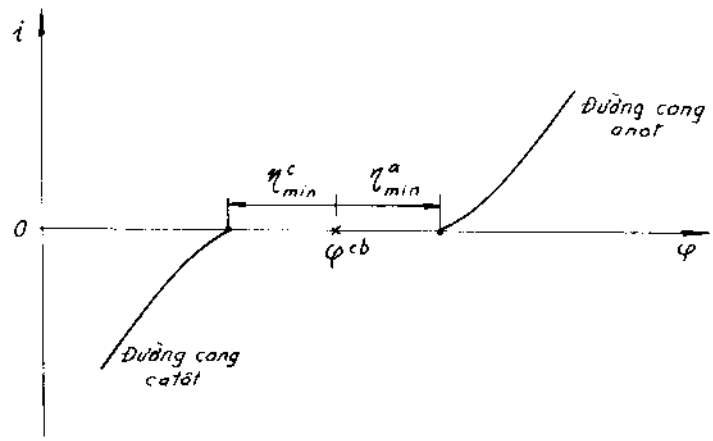
- Trường hợp chỉ phụ thuộc vào tốc độ phản ứng:

Phản ứng xảy ra nhanh theo cả hai hướng (oxy hoá và khử), hình 12-3.

Trong trường hợp này, với một η rất nhỏ đã gây ra một mật độ dòng điện i khá lớn, tương ứng với một vận tốc phản ứng điện cực khá lớn.

Phần đường cong ứng với $\eta = \varphi - \varphi^{cb} > 0$ là *đường cong anot*, ứng với $\eta = \varphi - \varphi^{cb} < 0$ là *đường cong catot*.

Phản ứng chậm theo cả hai hướng (hình 12-4).



Hình 12-4. Đường cong phân cực chậm:

η^a_{min}: quá thế tối thiểu anot;

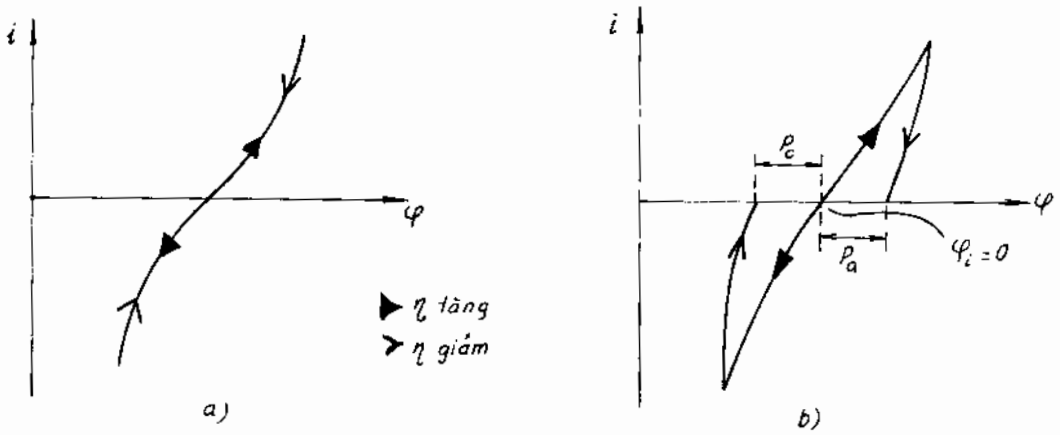
η^c_{min} : quá thế tối thiểu catot.

Trong khoảng quá thế $\eta^a_{min} > 0$ và $\eta^c_{min} < 0$, không có dòng điện qua điện cực, điện cực bị "trơ". Ngoài khoảng đó thì mới có mật độ dòng điện i, nghĩa là, mới xảy ra phản ứng điện hoá.

- Trường hợp bề mặt điện cực bị biến đổi:

Bề mặt điện cực phân cực thuận nghịch:

Khi áp điện thế ngoài tạo ra quá thế và dòng điện qua điện cực, bề mặt điện cực bị biến đổi. Ngắt dòng điện ngoài, bề mặt điện cực trở lại trạng thái ban đầu. Do đó các đường cong phân cực khi quá thế tăng hay giảm đều trùng nhau (hình 12-5a).



Hình 12-5. Đường cong phân cực thuận nghịch (a), bất thuận nghịch (b):

P_c: độ phân cực catot; P_a: độ phân cực anot.

Bề mặt điện cực phân cực bất thuận nghịch: khi ngắt dòng điện ngoài, bề mặt điện cực vẫn giữ một độ phân cực nhất định, nguyên nhân là do bề mặt đã bị biến đổi không thuận nghịch vì có một màng oxyt hoặc một màng khí che phủ điện cực. Các đường cong phân cực khi η tăng và khi η giảm không trùng nhau. Hiện tượng này thường gặp đối với các điện cực bội.

Nhận xét

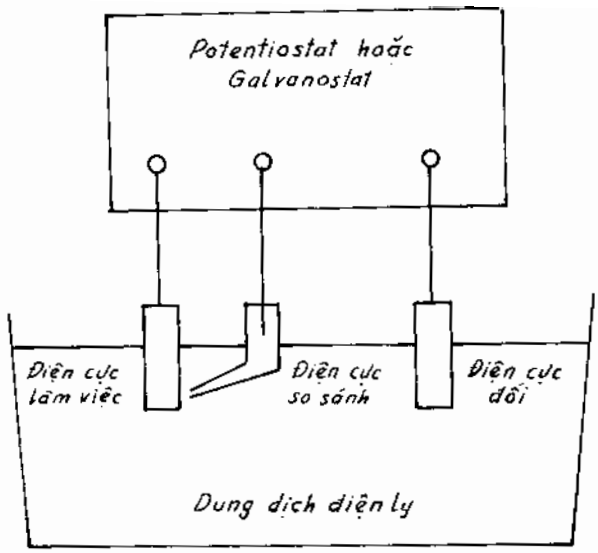
Từ các trường hợp nghiên cứu ở trên có thể nhận xét rằng: mật độ dòng i càng lớn khi điện thế áp vào điện cực càng lớn, do đó tốc độ của phản ứng điện hoá tăng khi điện thế điện cực tăng.

(iii). Xác định thực nghiệm các đường cong phân cực

❖ Điện cực cần nghiên cứu được ký hiệu là điện cực làm việc, điện thế φ_{LV} của nó được xác định theo một điện cực so sánh φ_{SS} (điện cực calomen, v.v...).

Điện thế điện cực φ_{LV} được thay đổi nhờ một Potentiostat (thiết bị điều chỉnh thế) áp lên điện cực làm việc và điện cực trợ (điện cực đối) những hiệu điện thế khác nhau, hoặc nhờ một Galvanostat (thiết bị điều chỉnh dòng) áp lên những dòng điện khác nhau (hình 12-6).

Đo các giá trị φ và i tương ứng, chúng ta sẽ vẽ được các đường cong phân cực. ❖



Hình 12-6. Sơ đồ đo các đường cong phân cực.

12.2.2. Các loại quá thế

Hiện tượng phân cực điện cực và xuất hiện quá thế là một vấn đề hết sức phức tạp trong lý thuyết động học các quá trình điện hoá.

Song, về cơ bản, người ta đều thừa nhận rằng: phản ứng điện hoá xảy ra ở các điện cực là một phản ứng dị thể đặc thù, trong đó có sự trao đổi điện tích giữa các phần tử mang điện giữa các pha, bao gồm nhiều giai đoạn kế tiếp nhau, nên giai đoạn nào chậm nhất sẽ quyết định tốc độ chung của phản ứng, sẽ làm "chậm trễ " chung cho cả quá trình và tạo ra một quá thế tương ứng.

Có thể phân biệt bốn loại quá thế.

(i). Quá thế khuếch tán η_{kt}

Nếu các giai đoạn khác của phản ứng điện cực xảy ra nhanh hơn nhiều so với tốc độ vận chuyển chất thì sự sai khác của thế điện cực so với điện thế cân bằng để làm xuất hiện dòng điện qua điện cực, gây ra quá thế đó là do hiệu ứng khuếch tán. Trong trường hợp này, quá thế được gọi là quá thế khuếch tán (η_{kt}).

(ii). Quá thế hoá học (quá thế phản ứng) η_{pu}

Hầu như các phản ứng điện cực đều bao gồm một (hoặc một vài) các chuyển hoá hóa học thuần tuý. Chúng có thể là đồng thể hoặc dị thể, có thể xảy ra trước hoặc sau giai đoạn điện hoá.

Các chuyển hoá hoá học không phụ thuộc vào điện thế điện cực, song lại ảnh hưởng rất đáng kể đến động học của toàn bộ quá trình điện hoá.

Do đó, người ta đưa ra khái niệm quá thế hoá học ứng với điều kiện: tốc độ của các giai đoạn thuần tuý hoá học là nhỏ nhất, có vai trò quyết định đến động học của phản ứng điện hoá.

(iii). Quá thế chuyển pha, η_{cp}

Đó là quá thế gây ra do các cản trở liên quan đến sự tạo mầm và phát triển tinh thể trong quá trình điện phân.

Sự hình thành mầm tinh thể, sự sắp xếp các tinh thể, sự phát triển bề mặt, v.v... đều đòi hỏi năng lượng do đó gây ra các quá thế chuyển pha η_{cp}.

(iv). Quá thế điện hoá, η_e

Nếu phản ứng điện hoá nguyên tố (giai đoạn cơ bản) hạn chế tốc độ của toàn bộ phản ứng điện cực thì sự chuyển dịch điện thế so với điện thế cân bằng của điện cực được gọi là *quá thế phóng điện chậm* (hoặc quá thế ion hoá chậm), trong thời gian gần đây, người ta còn gọi *quá thế chuyển vận điện tích*.

Thực ra, bản chất của giai đoạn điện hoá không chỉ hạn chế bởi sự biến thiên trạng thái hoá trị của các tiểu phân (các dạng) hoặc là chỉ bởi sự chuyển vận điện tích qua bề mặt phân cách giữa điện cực - chất điện ly, mà còn liên quan đến sự biến đổi đồng thời trạng thái hoá lý và trạng thái năng lượng của hệ.

Ví dụ: phản ứng:

$$H_3O^+ + e = H_{hp} + H_2O$$

(H_{hp}: nguyên tử hydro hấp phụ trên bề mặt điện cực)

Trong đó, không chỉ H_3O^+ nhận được e để điện tích biến thiên từ Z = 1 đến Z = 0 mà còn có sự biến đổi của proton hydrat hoá thành nguyên tử H hấp phụ trên điện cực, nghĩa là, phải có sự cắt đứt liên kết giữa các ion hydro và với dung môi, có sự hình thành liên kết mới giữa nguyên tử hydro và kim loại điện cực.

Như vậy, sự chuyển đổi điện tích giữa các tiểu phân điện hoá luôn kèm theo sự biến đổi cấu trúc và bản chất của chúng. Sự biến đổi đó càng sâu sắc bao nhiêu thì càng đòi hỏi năng lượng lớn và do đó, tốc độ của giai đoạn điện hoá càng nhỏ bấy nhiêu, nghĩa là, nó sẽ tạo ra một quá thế được gọi là quá thế điện hoá η_e.

Quá thế của cả quá trình điện cực là:

$$\eta = \eta_c + \eta_{pu} + \eta_{kt} + \eta_{cp}$$

Ngoài ra, cần phải kể thêm một phần năng lượng bị tổn thất do điện trở mạch dẫn điện. Song, các sự tụt điện thế đó không liên quan gì đến bản chất động học của quá trình điện hoá.

12.2.3. Lý thuyết động học điện hoá

Chúng ta sẽ xét mối quan hệ giữa mật độ dòng điện i và quá thế η của điện cực, khi giai đoạn trao đổi electron (chuyển đổi điện tích) là chậm nhất, quyết định tốc độ chung của toàn bộ quá trình điện cực.

(i). Hệ thức Butler - Volmer

Chúng ta khảo sát một điện cực đơn, ở đó chỉ xảy ra một phản ứng điện hoá tương ứng với một cặp oxy hoá - khử:

$$Ox + ne \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red \qquad (a)$$

để thiết lập mối quan hệ giữa i và η.

❖ Giả sử phản ứng oxy hoá và khử đều tuân theo quy luật động học phản ứng bậc 1, ta có:

$$\left.\begin{aligned} v_{Ox} &= k_2.[Red] \\ v_{Red} &= k_1.[Ox] \end{aligned}\right\} \qquad (b)$$

trong đó: v_{Ox}: tốc độ phản ứng oxy hoá theo hướng 2;

k_2: hằng số tốc độ phản ứng oxy hoá;

[Red]: nồng độ của dạng khử;

v_{Red}: tốc độ phản ứng khử theo hướng 1;

k_1: hằng số tốc độ phản ứng khử.

[Ox]: nồng độ của dạng oxy hoá.

Với giả thiết rằng, các dạng Ox và Red muốn tham gia phản ứng, phải vượt qua một thềm năng lượng (năng lượng hoạt hoá) để tạo ra một phức chất hoạt động như sơ đồ:

$$Red \rightleftharpoons Red^* \longrightarrow Ox \qquad (c)$$

Theo lý thuyết phức chất hoạt động (7-47) thì hằng số vận tốc của (c) bằng:

$$k'_{Ox} = \varkappa . \frac{k.T}{h} . K^*$$

Với $K^* = \frac{[Red^*]}{[Red]}$ và giả thiết $\varkappa = 1$

Thì $k'_{Ox} = \frac{k.T}{h} . \frac{[Red^*]}{[Red]}$ (d)

trong đó: k: hằng số *Boltzmann* = $1.38.10^{-23}$ J/K;

h: hằng số *Planck* = $6,62.10^{-34}$ J.s;

[Red*]: nồng độ của phức chất hoạt động của dạng khử;

[Red]: nồng độ của dạng khử ở trạng thái cân bằng.

Tương tự như vậy, đối với phản ứng khử:

$$Ox \rightleftharpoons Ox^* \rightarrow Red \qquad (e)$$

$$k'_{Red} = \frac{k.T}{h} . \frac{[Ox^*]}{[Ox]} \qquad (g)$$

Nếu xem sự hình thành phức chất hoạt động là giai đoạn khó khăn nhất thì có thể xem $k_1 = k'_{Red}$. $k_2 = k'_{Ox}$.

Từ (b), (d) và (g), ta có:

$$\left.\begin{aligned} v_{Ox} &= k'_{Ox} . [Red] \\ v_{Red} &= k'_{Red} . [Ox] \end{aligned}\right\} \qquad (h)$$

Mặt khác, từ (7-47'), ta có:

$$\left.\begin{aligned} \Delta G^*_{Ox} &= -R.T.\ln\frac{[Red^*]}{[Red]} \\ \Delta G^*_{Red} &= -R.T.\ln\frac{[Ox^*]}{[Ox]} \end{aligned}\right\} \qquad (i)$$

Nên:

$$v_{Ox} = k'_{Ox} . [Red] = \frac{k.T}{h} . [Red] . \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Ox}}{R.T}\right)$$

$$v_{Red} = k_{Red}.[Ox] = \frac{k.T}{h}.[Ox].\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Red}}{R.T}\right)$$

Theo (11-2) ta có i = n.F.v, do đó:

$$\left.\begin{aligned} i_{Ox} &= \frac{n.F.k.T}{h}.[Red].\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Ox}}{R.T}\right) \\ i_{Red} &= -\frac{n.F.k.T}{h}.[Ox].\exp\left(-\frac{\Delta G^*_{Red}}{R.T}\right) \end{aligned}\right\} \quad (k)$$

Bây giờ chúng ta xét mối quan hệ giữa ΔG^* và φ:

ΔG^* là năng lượng tự do hoạt hoá nên nhất định phụ thuộc vào hiệu điện thế giữa điện cực và dung dịch điện ly ΔU và do đó phụ thuộc vào điện thế điện cực φ.

Trường hợp $\Delta U > 0$, nghĩa là điện thế của kim loại ($U_{kim\ loại}$) cao hơn điện thế của dung dịch chất điện ly ($U_{dung\ dịch}$), do đó sự chuyển dịch điện tích âm (các electron) sẽ:

- thuận lợi theo hướng oxy hoá, các electron sẽ chuyển từ dung dịch đến điện cực (hình 12-7).
- không thuận lợi theo hướng phản ứng khử (hình 12-7), vì electron chuyển từ điện cực đến dung dịch ngược với hướng của electron dưới lực điện trường.

Khi một điện lượng q = n.F được chuyển qua 2 điểm giữa hiệu điện thế ΔU, thì một lượng năng lượng đã tiêu tốn: n.F.ΔU, để làm tăng hoặc giảm ΔG^* của phản ứng oxy hoá hoặc khử.

Đối với phản ứng oxy hoá:

$$\Delta G^*_{Ox} = \left(\Delta G^*_{Ox}\right)_0 - \alpha.n.F.\Delta U \quad (l)$$

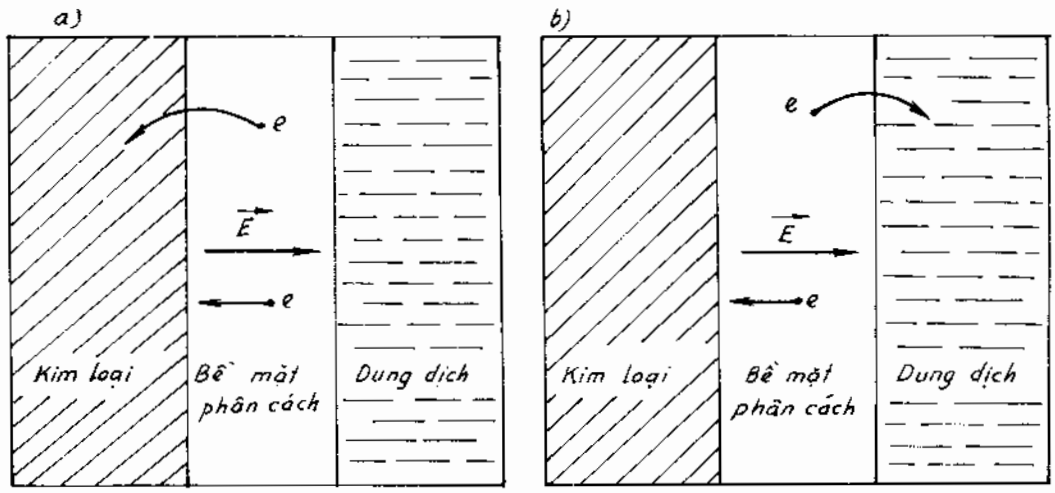
trong đó: α: là phần năng lượng tiêu tốn, được gọi là *hệ số chuyển vận* hoặc thừa số đối xứng của phản ứng anot;

$\left(\Delta G^*_{Ox}\right)_0$: năng lượng tự do hoạt hoá khi $\Delta U = 0$.

Dấu – trong biểu thức (l) chứng tỏ ΔG^*_{Ox} được giảm thiểu, phản ứng oxy hoá diễn ra thuận theo hướng $\Delta U > 0$.

Tương tự như vậy, chúng ta có:

$$\Delta G^*_{Red} = \left(\Delta G^*_{Red}\right)_0 + \beta.n.F.\Delta U \quad (m)$$



$\Delta U > 0$ $\Delta U > 0$

$U_{kim\ loại} > U_{dung\ dịch}$ $U_{kim\ loại} > U_{dung\ dịch}$

Hình 12-7. Sơ đồ chuyển dịch electron thuận lợi (a), bị cản trở (b):

$\xrightarrow{E}$: chiều điện trường;

⟶: chiều chuyển dịch có hướng của electron;

⌒: electron tham gia phản ứng điện hoá.

trong đó:

$\left(\Delta G^{*}_{Red}\right)_o$: năng lượng tự do hoạt hoá khi $\Delta U = 0$;

β: được gọi là *hệ số chuyển vận*, hoặc thừa số đối xứng của phản ứng catot;

$\alpha + \beta = 1$.

Nếu thừa nhận một điện thế chuẩn nào đó thì: $\Delta U = \varphi + const$.

Do đó có thể viết:

$$\Delta G^{*}_{Ox} = A^{o}_{Ox} - \alpha.n.F.\varphi, \qquad (n)$$

với: $A^{o'}_{Ox} = \left(\Delta G^{*'}_{Ox}\right)_o - \alpha.n.F.const$.

$$\Delta G^{*}_{Red} = B^{o}_{Red} - \beta.n.F.\varphi. \qquad (p)$$

với: $B^{o}_{Red} = \left(\Delta G^{*}_{Red}\right)_o - \beta.n.F.const$.

Thay (n) và (p) vào (k), ta có:

$$i_{Ox} = \frac{n.F.k.T}{h}.[Red].\exp\left(-\frac{A^{o}_{Ox}}{R.T}\right).\exp\frac{\alpha.n.F.\varphi}{R.T}$$

$$i_{Red} = -\frac{n.F.k.T}{h}.[Ox].\exp\left(-\frac{B^{o}_{Red}}{R.T}\right).\exp\frac{\beta.n.F.\varphi}{R.T}$$

Đặt:

$$k_{Ox} = \frac{k.T}{h}.\exp\left(-\frac{A^{o}_{Ox}}{R.T}\right)$$

$$k_{Red} = \frac{k.T}{h}.\exp\left(-\frac{B^{o}_{Red}}{R.T}\right)$$

Thì:

$$i_{Ox} = n.F.k_{Ox}.[Red].\exp\frac{\alpha.n.F.\varphi}{R.T} \qquad (q)$$

$$i_{Red} = -n.F.k_{Red}.[Ox].\exp\frac{\beta.n.F.\varphi}{R.T} \qquad (r)$$

Chúng ta đã biết rằng khi $\varphi = \varphi^{cb}$ thì:

$$i_{Ox} = -i_{Red} = i_o$$

Từ (q) và (r), ta có:

$$i_o = n.F.k_{Ox}.[Red].\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right) \qquad (s)$$

và:

$$i_o = n.F.k_{Red}.[Ox].\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right) \qquad (t)$$

Mặt khác, $i = i_{Ox} + i_{Red}$:

$$i = n.F.\left[k_{Ox}.[Red].\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\varphi}{R.T}\right) - k_{Red}.[Ox].\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi}{R.T}\right)\right] \qquad (u)$$

Thay (s) và (t) vào (u) ta được:

$$i = i_o.\left[\frac{\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\varphi}{R.T}\right)}{\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right)}\right] - i_o.\left[\frac{\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi}{R.T}\right)}{\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right)}\right] \;\clubsuit$$

Vì $\eta = \varphi - \varphi^{cb}$, nên:

$$i = i_o \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T} \right) - \exp\left(-\frac{\beta.n.F.\eta}{R.T} \right) \right\} \qquad (12\text{-}7)$$

(12-7) là biểu thức *Butler - Volmer* biểu diễn quan hệ giữa mật độ dòng điện i chuyển qua bề mặt phân cách với quá thế η của điện cực thực hiện giai đoạn điện hoá, trong đó, sự chuyển đổi electron (điện tích) là giai đoạn quyết định với:

i_o: mật độ dòng trao đổi của phản ứng (a), A/cm^2;

α: hệ số chuyển vận anot của phản ứng (a) theo hướng 2:

$$Ox + ne \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red$$

β: hệ số chuyển vận catot của phản ứng (a) theo hướng 1;

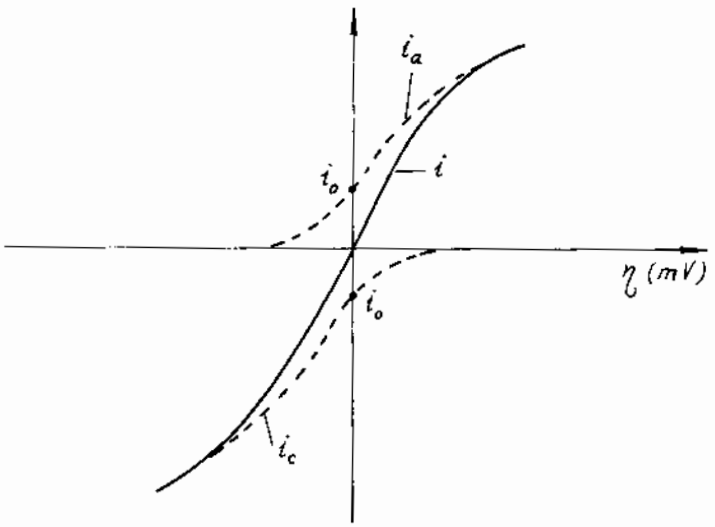
n: số electron trao đổi trong phương trình phản ứng (a);

F: số *Faraday* = 96500 *C*/mol;

R: hằng số khí = 8,32 J/mol.K;

T: nhiệt độ K.

(ii). Đường cong phân cực i = f(η) theo hệ thức Butler - Volmer



Hình 12-8. Đường cong phân cực i = f(η).

Khi $\eta = 0 \rightarrow i = 0$ đường cong phân cực i tổng đi qua gốc toạ độ. Đối với mỗi một phản ứng điện hoá cụ thể, giá trị i_o có thể thay đổi tuỳ thuộc vào thành phần của dung dịch điện ly và trạng thái bề mặt điện cực.

(iii). Hệ thức Tafel

Lần đầu tiên (1905), khi nghiên cứu quá thế của hydro tại catot, *Tafel* đã thu được một hệ thức thực nghiệm, liên hệ quá thế với mật độ dòng điện anot:

$$\eta = A + B.\ln i, \qquad (12\text{-}8)$$

(12-8) được gọi là hệ thức *Tafel*, trong đó A và B là các hằng số.

Tuy nhiên, hệ thức thực nghiệm *Tafel* có thể suy ra từ lý thuyết *Butler - Volmer*.

Thực vậy, nếu η khá lớn và dương:

$$\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T}\right) >> \exp\left(-\frac{\beta.n.F.\eta}{R.T}\right)$$

Do đó (12-7) trở thành:

$$i = i_o.\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T}\right)$$

Bấy giờ, thực ra chỉ còn tồn tại mật độ dòng anot i_a:

$$i = i_a = i_o.\exp\left(\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T}\right)$$

$$\frac{i}{i_o} = \exp\left(\frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T}\right)$$

$$\ln\frac{i}{i_o} = \frac{\alpha.n.F.\eta}{R.T}$$

Từ đó:

$$\eta = -\frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln i_o + \frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln i$$

Đặt: $$A = -\frac{R.T}{\alpha.n.F}.\ln i_o$$

$$B = \frac{R.T}{\alpha.n.F} > 0$$

Ta có: $\eta = A + B.\ln i$

Đó chính là hệ thức *Tafel* (12-8) ở trên.

Nếu η khá lớn và âm, chúng ta cũng có kết quả tương tự:

$$\eta = A' + B'.\ln|i| \qquad (12\text{-}8')$$

A', B' là hằng số, trong đó B' < 0.

$$A' = \frac{2,3.R.T}{\beta.n.F}.\lg i_o$$

$$B' = -\frac{2,3.R.T}{\beta.n.F}$$

Công thức *Tafel* cho thấy quá thế phụ thuộc vào mật độ dòng điện i. Song, vì giá trị A chứa các i_o, α, T, ..., nên quá thế còn phụ thuộc vào vật liệu điện cực, trạng thái bề mặt điện cực, nhiệt độ, thành phần dung dịch điện ly,...

Dưới đây là một vài số liệu về quá thế của hydro ở 298K.

Bảng 12-1. Quá thế của hydro trên một số điện cực

Vật liệu điện cực	Quá thế η [V]	
	Tại $i = 10^{-2}$ A.cm^{-2}	Tại $i = 10^{-1}$ A.cm^{-2}
Pt (phủ muội Pt)	- 0,03	- 0,05
Pt (trơn)	- 0,10	- 0,40
Fe	- 0,56	- 0,64
Cu	- 0,58	- 0,82
C (graphit)	- 0,70	- 0,99
Ni	- 0,75	-
Ag	- 0,76	-
Pb	- 1,08	- 1,12
Hg	- 1,04	- 1,21

Từ bảng 12-1 có thể thấy rằng, quá thế của hydro trên điện cực Hg là lớn nhất và trên điện cực Pt là nhỏ nhất. Bề mặt điện cực Pt trơn có quá thế lớn hơn điện cực Pt phủ muội.

Sự phụ thuộc của quá thế vào bản chất điện cực là hiện tượng điển hình đối với khí. Đáng chú ý là, quá thế của oxy phụ thuộc vào vật liệu điện cực theo trật tự khác với hydro.

Ni Co Pt(phủ muội) Fe Cu Pb Cd Pt (trơn) Au

Quá thế tăng

Quá thế của kim loại trên các điện cực thường nhỏ nên không đáng kể.

12.3. MỘT SỐ ỨNG DỤNG VỀ ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

12.3.1. Điện phân

Điện phân là một quá trình thực hiện các phản ứng oxy hoá khử theo hướng ngược lại với hướng tự diễn biến nhiệt động học, bằng năng lượng điện.

Trong quá trình điện phân, lượng electron nhường từ anot đúng bằng lượng electron nhận được ở catot.

(i). Định luật Faraday

Lượng chất được hình thành ở anot hoặc ở catot tỷ lệ với điện lượng dùng để điện phân.

Gọi, m là lượng chất được hình thành [g];

t: thời gian điện phân [s];

q: điện lượng chuyển qua trong thời gian t [C];

I: cường độ dòng điện [A];

S: bề mặt điện cực [m^2];

i: mật độ dòng điện [A/cm^2];

n: hệ số tỷ lượng trao đổi của electron trong phương trình oxy hoá hoặc khử ở điện cực:

ở catot: $Ox + ne \rightarrow Red$ (a)

ở anot: $Red \rightarrow Ox + ne$ (b)

F: 1 *Faraday*: điện tích của một mol electron = 96500 C (*culông*)

M: khối lượng phân tử của chất [mol].

Lượng m chất được hình thành bằng số mol n_p sản phẩm nhân với M:

$$m = n_p.M$$

Theo (a) và (b), để tạo ra 1 mol sản phẩm, cần có n mol electron, nghĩa là cần một điện lượng bằng n.F. Để tạo ra n_p mol sản phẩm, cần một điện lượng:

$$q = n_p.n.F$$

Hoặc: $q = I.t$

Do đó: $n_p = \frac{I.t}{n.F}$

Vậy: $$\mathbf{m = n_p.M = \frac{I.t.M}{n.F}} \qquad (12\text{-}9)$$

Hoặc: $$\mathbf{m = \frac{i.S.t.M}{n.F}} \qquad (12\text{-}10)$$

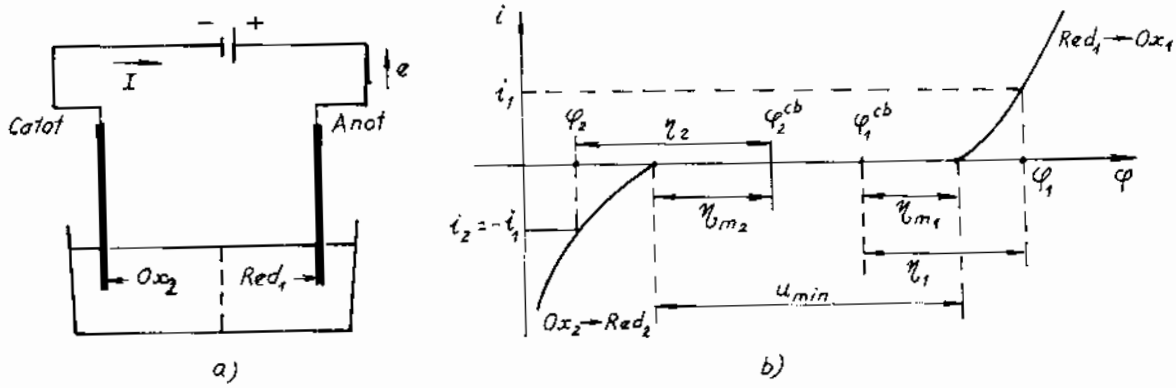
(vì $i = \frac{I}{S}$)

(12-9) và (12-10) là biểu thức toán của định luật *Faraday*.

(ii). Điện áp điện phân

Nếu gọi điện áp điện phân U là hiệu điện thế áp vào hai cực để phản ứng xảy ra trong bình điện phân, thì U phụ thuộc vào các yếu tố nhiệt động, động học và tính chất dẫn điện của hệ điện phân.

Xét một bình điện phân (hình 12-9a):



Hình 12-9. Sơ đồ bình điện phân (a), đường cong phân cực (b).

- Ở anot: có một cặp Redox 1 thực hiện phản ứng:

$$Red_1 \rightarrow Ox_1 + ne$$

- Ở catot: có một cặp Redox 2 thực hiện phản ứng:

$$Ox_2 + ne \rightarrow Red_2$$

– Nếu áp vào anot điện áp φ_1 (hình 12-9b) cao hơn điện thế cân bằng của cặp $Redox_1$, φ_1^{cb} ($\varphi_1 = \varphi_1^{cb} + \eta_1$, η_1 quá thế anot) thì phản ứng điện cực ở anot sẽ xảy ra với tốc độ tương ứng với mật độ dòng i_1.

– Ở catot, ứng với một điện áp φ_2 nhỏ hơn (âm hơn) φ_2^{cb} của cặp $Redox_2$, ($\varphi_2 = \varphi_2^{cb} + \eta_2$, η_2 quá thế catot), phản ứng xảy ra với mật độ dòng catot i_2.

Trong trường hợp này, anot và catot đều là các phản ứng chậm, cần phải có một quá thế tối thiểu η_{m_1}, η_{m_2} thì sự điện phân mới bắt đầu xảy ra ứng với điện áp U_{min}.

$$U_{min} = \left(\varphi_1^{cb} - \varphi_2^{cb}\right) + \left(\eta_{m_1} - \eta_{m_2}\right) \qquad (12\text{-}11)$$

Trong (12-11):

- Số hạng $\left(\varphi_1^{cb} - \varphi_2^{cb}\right)$: đặc trưng cho tính chất nhiệt động học của hệ.
- Số hạng $\left(\eta_{m_1} - \eta_{m_2}\right)$: đặc trưng cho tính chất động học của hệ.

Ngoài ra, cần phải bổ sung thêm một số hạng nữa vào (12-11): sụt thế do điện trở r của bình điện phân: r.I (I cường độ dòng điện).

Tóm lại, điện áp điện phân bằng:

$$U = \left(\varphi_1^{cb} - \varphi_2^{cb}\right) + \left(\eta_{m_1} - \eta_{m_2}\right) + r.I \qquad (12\text{-}12)$$

$$U = \varphi_1 - \varphi_2 + r.I \qquad (12\text{-}13)$$

trong đó:

$\varphi_1 = \varphi_1^{cb} + \eta_{m_1}$

$\varphi_2 = \varphi_2^{cb} + \eta_{m_2}$

Đối với các phản ứng điện cực không có quá thế thì số hạng thứ hai của (12-11) không hiện diện.

(iii). Điện phân H_2O

H_2O được axit hoá (bằng H_2SO_4) để tăng độ dẫn điện. Điện cực là Pt, dung dịch điện ly gồm H_2O, SO_4^{2-}, H^+ (hình 12-10).

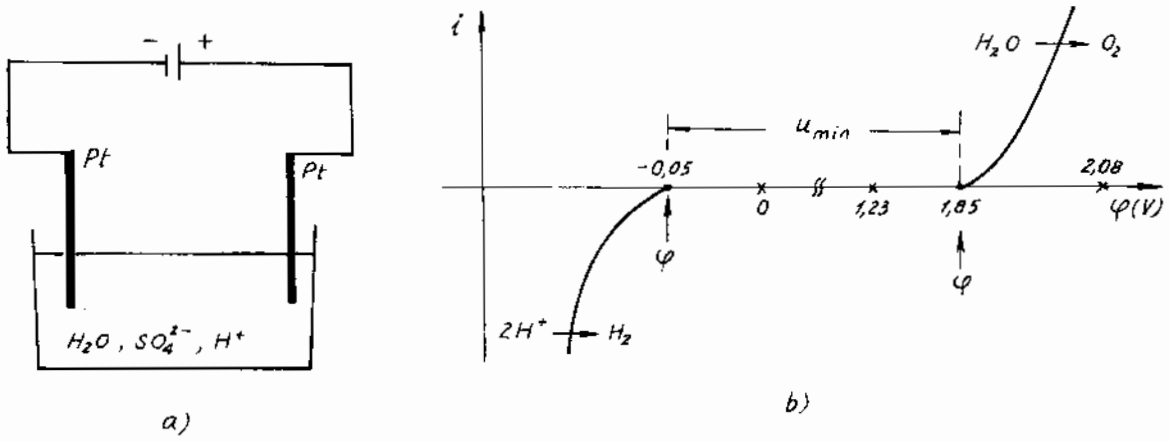
Điều kiện tiêu chuẩn: T = 298K, pH = 0, $p_{O_2} = 1$ atm, $p_{H_2} = 1$ atm.

Các cặp Redox có thể thực hiện các phản ứng điện cực sau:

H^+/H_2 có $\varphi^o_{H^+/H_2} = 0{,}00$ V

O_2/H_2O có $\varphi^o_{O_2/H_2O} = 1{,}23$ V

$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ có $\varphi^o_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 2{,}08$ V



Hình 12-10. (a) Bình điện phân.

(b) Sơ đồ phân cực (vẽ không theo tỷ lệ xích).

Quá thế anot tối thiểu đối với phản ứng $H_2O \rightarrow O_2$:

$$\eta_{m_1} = 0{,}62 \text{ V}$$

Quá thế catot tối thiểu đối với phản ứng $H^+ \rightarrow H_2$:

$$\eta_{m_2} = -0{,}05 \text{ V}$$

Tính điện áp điện phân tối thiểu U_{min} đặt lên hai điện cực bình điện phân:

Ở anot, có thể xảy ra hai phản ứng:

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e + 2H^+ \qquad (a)$$

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e \qquad (b)$$

Vì điện thế điện cực (Pt) $S_2O_8^{2-}$, SO_4^{2-} khá cao nên ion SO_4^{2-} khó bị oxy hoá. Do đó chỉ có phản ứng (a) xảy ra ở anot.

Điện áp tối thiểu cần thiết đặt lên anot là:

$$\varphi_{m,a} = \varphi^o_{O_2\ H_2O} + \eta_{m_1} = 1{,}23 + 0{,}62 = 1.85\ V$$

Ở catot chỉ các H^+ tham gia phản ứng:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad (c)$$

Điện áp tối thiểu cần thiết đặt lên catot:

$$\varphi_{m,c} = \varphi^o_{H^+\ H_2} + \eta_{m2} = 0 - 0.05 = -0{,}05\ V$$

Nên, $U_{min} = \varphi_{m,a} - \varphi_{m,c} = 1.85 - (-0{,}05) = 1{,}90\ V$

Phản ứng tổng cộng của sự điện phân là:

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e + 2H^+$$

$$\underline{2H^+ + 2e \rightarrow H_2}$$

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$$

Như vậy, nước (axit hoá) bị điện phân thành H_2 và O_2. Giá trị 1,9V còn được gọi là *điện thế phân huỷ của H_2O*.

Nếu không có quá thế thì sự điện phân bắt đầu xảy ra ở 1,23V ($\varphi^o_{O_2\ H_2O} - \varphi^o_{H^+\ H_2} = 1{,}23\ V$).

Do đó, quá thế làm tổn thất năng lượng trong quá trình điện phân.

Để giảm quá thế, người ta có thể tác động lên ba yếu tố sau đây:

- Kim loại làm điện cực
- pH của dung dịch điện ly
- Nhiệt độ của môi trường phản ứng.

Nói chung, quá thế tăng khi nhiệt độ tăng. Trong môi trường kiềm quá thế của hydro cao hơn trong môi trường axit. Quá thế của oxy trong môi trường kiềm cao hơn hẳn so với môi trường axit.

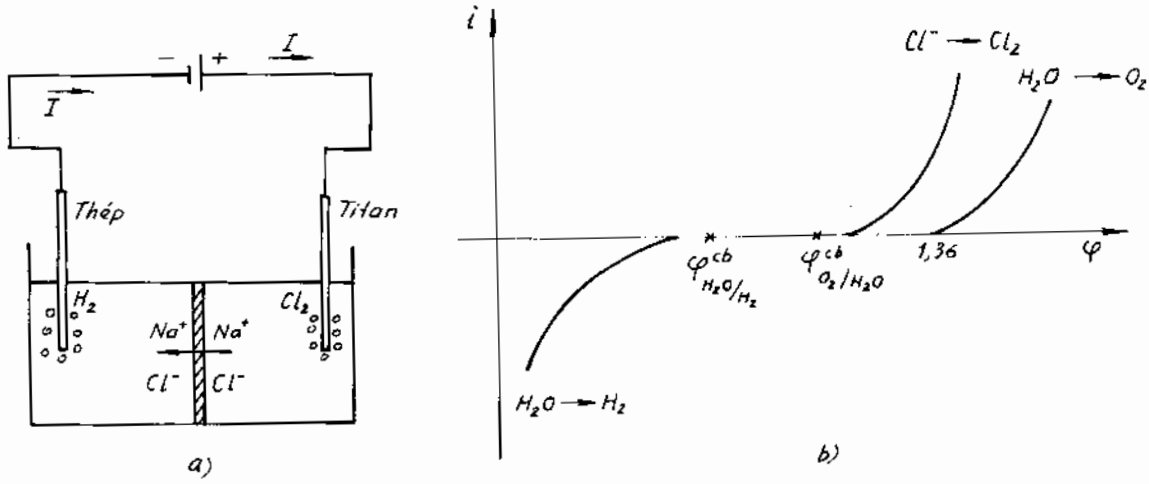
(iv). Điện phân dung dịch NaCl

Điện phân dung dịch NaCl có tầm quan trọng công nghiệp đặc biệt, vì nó sản xuất ra Cl_2 và NaOH.

Dung dịch điện ly bao gồm H_2O, các ion Na^+, Cl^-. Các cặp Redox có thể là H_2O (H_2), O_2/H_2O, Na^+/Na, Cl_2/Cl^-.

Tuỳ thuộc vào vật liệu làm điện cực và tuỳ thuộc vào bình điện phân có màng ngăn hay không có, sự điện phân tạo ra các sản phẩm khác nhau.

Thông thường, bình điện phân gồm một anot titan, một catot bằng thép và một vách ngăn. Ngăn anot chứa một dung dịch NaCl đặc, pH = 4. Ngăn catot chứa một dung dịch NaCl loãng được kiềm hoá bằng NaOH đến pH = 14 (hình 12-11).



Hình 12-11. (a) Bình điện phân.
(b) Sơ đồ phân cực.

Ở anot, 298K:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \qquad (a)$$

$$\varphi^o_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36 \text{ V}$$

$$\varphi^{cb}_{Cl_2\ Cl^-} = 1{,}36 + 0{,}0295.\lg\frac{a_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}}$$

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e + 2H^+ \qquad (b)$$

$$\varphi^{o}_{O_2\ H_2O} = 1{,}23\ V$$

$$\varphi^{cb}_{O_2\ H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059.pH$$

Vì quá thế của O_2 trên titan cao hơn so với quá thế của Cl_2 (hình 12-11b). Do đó người ta có thể chọn một điện áp điện phân sao cho ở anot chỉ xảy ra phản ứng (a).

Ở catot, 298K:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad (c)$$

$$\varphi^{o}_{H^+\ H_2} = 0{,}00\ V$$

$$\varphi^{cb}_{H^+\ H_2} = -0{,}059.pH$$

$$Na^+ + e \rightarrow Na \qquad (d)$$

$$\varphi^{o}_{Na^+\ Na} = -2{,}71\ V$$

$$\varphi^{cb}_{Na^+\ Na} = -2{,}71 + 0{,}059.\lg a_{Na^+}$$

Điện thế của cặp Na^+ / Na rất âm, ion Na^+ khó bị khử ở catot. Tại đó, chỉ có phản ứng (c) được thực hiện.

Phản ứng điện phân tổng cộng:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$2Cl^- + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2OH^-$$

Như vậy, ở anot Cl_2 được hình thành, ở catot, hydro và OH^- được hình thành.

Nếu bình điện phân không có vách ngăn thì OH^- sẽ khuếch tán sang anot tác dụng với Cl_2 tạo ra nước Javel:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$

(v). Các loại phân cực điện cực

Trong mục 11.2.1 chúng ta đã định nghĩa sự phân cực điện cực và mô tả quan hệ "φ - i" bằng các đường cong phân cực. Bản chất của sự phân cực rất phức tạp, cho đến nay người ta vẫn chưa thể xác định đầy đủ, nhưng sự tồn tại của sự phân cực luôn được biểu hiện qua quá thế (η). Do đó, nhiều khi người ta thường dùng khái niệm *phân cực* thay cho quá thế và ngược lại.

Trong ngôn ngữ chuyên môn của công nghiệp điện hoá người ta cũng hay dùng thuật ngữ "phân cực điện cực". Thuật ngữ này không hoàn toàn tương ứng với thuật ngữ phân cực ở trên, mà chỉ ngụ ý rằng đó là một hiện tượng tạo ra một *điện trở phụ* cần khắc phục, thường xuất hiện trong quá trình điện phân.

Có thể có những loại phân cực như sau:

- *Phân cực do tích tụ khí ở một hay ở hai điện cực*

Đó là trường hợp điện phân một dung dịch H_2SO_4 loãng, có sự tạo ra khí H_2 ở catot và O_2 ở anot. Điện áp điện phân phải đạt đến một giá trị nhất định bằng *điện thế phân huỷ* của chất bị điện phân thì quá trình điện phân mới xảy ra với một tốc độ đáng kể.

- *Phân cực nồng độ*

Sự phân cực này được tạo ra:

  – do sự "nghèo đi" (giảm nồng độ nhanh) của cation xung quanh catot.

  – do sự tích tụ nhiều lên các anion xung quanh anot.

Nguyên nhân của hai hiện tượng trên là do tốc độ chuyển dịch electron trong mạch điện lớn hơn nhiều so với tốc độ vận chuyển chất điện ly (anion, cation) do khuếch tán hoặc đối lưu...

- *Phân cực do thụ động anot*

Trong khi điện phân, hiện tượng thụ động thường xảy ra do sự hình thành một lớp kép oxyt hoặc sự kết tinh của muối trên anot. Bản chất bề mặt của anot bị biến đổi, tốc độ trao đổi electron giảm, đôi khi đến mức bằng không.

Để chống lại các hiện tượng phân cực kể trên, cần phải:

  – Khuấy trộn chất điện ly: bảo đảm sự đồng đều nồng độ, thoát khí tốt,...

  – Loại bỏ trực tiếp lớp oxyt trên anot bằng biện pháp hoá học.

– Giảm mật độ dòng điện (nếu có thể) để làm chậm sự hình thành màng oxyt ở anot.

– Sử dụng chất khử cực.

12.3.2. Ăn mòn và bảo vệ kim loại

(i). Ăn mòn kim loại

Ăn mòn là hiện tượng: kim loại bị biến đổi thành các hợp chất hoá học bền vững nhiệt động hơn (oxyt, sunfua, cacbonat,...) dưới tác dụng của nhiều tác nhân của môi trường.

Khi bị ăn mòn, kim loại bị hư hại vì các tính chất của nó (cơ học, lý học, hoá học,...) bị biến đổi ghê gớm, do đó các giá trị sử dụng, giá trị công nghệ và cả giá trị thẩm mỹ của vật liệu không còn nữa.

Kim loại có thể bị hư hại vì *ăn mòn hoá học*. Đó là sự ăn mòn do kim loại tác dụng với các hoá chất theo cơ chế thuần tuý phản ứng hoá học. Ví dụ như, Fe tác dụng với các khí khô (O_2, SO_2, H_2S,...) ở nhiệt độ cao (và/hoặc áp suất cao) để tạo ra các oxyt, các sunfua,...).

Phần lớn kim loại bị hư hại do *ăn mòn điện hoá*.

(ii). Phản ứng ăn mòn điện hoá

Trong *môi trường nước*, kim loại bị oxy hoá theo cơ chế phản ứng điện hoá, nghĩa là, kim loại nhường electron (phản ứng anot) và các chất oxy hoá nhận electron (phản ứng catot).

Gọi M là kim loại, M^{n+} là ion kim loại tương ứng. Phản ứng anot xảy ra là:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne$$

Trong khi đó, phản ứng catot xảy ra có thể là:

- trong môi trường axit và không có oxy hoà tan:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

- trong môi trường axit và có oxy hoà tan:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O$$

- trong môi trường trung tính hoặc kiềm (có oxy hoà tan):

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$

Trong môi trường ẩm, ngoài tác nhân oxy hoá là O_2 và các ion H^+, còn có thể kể đến:

- các cation kim loại như Cu^{2+} hoặc Fe^{3+}
- các anion như CrO_4^{2-}, NO_3^-
- các khí hoà tan như Cl_2, SO_3

Ví dụ: Fe bị ăn mòn trong môi trường trung tính hoặc bazơ, tạo ra hydroxyt sắt (III) $Fe(OH)_3$, sau đó $Fe(OH)_3$ chuyển thành Fe_2O_3 (công thức hoá học đơn giản của gỉ sắt).

Sự ăn mòn của Fe được minh hoạ bằng các phương trình và sơ đồ như sau (hình 12-12).

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad \text{phản ứng anot}$$

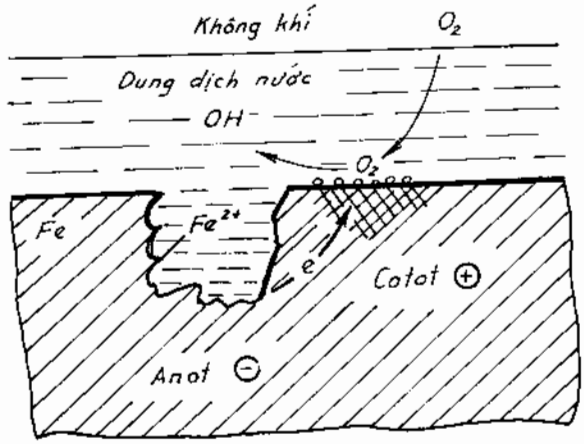
$$\frac{1}{2}O_2 + 2e + H_2O \rightarrow 2OH \qquad \text{phản ứng catot}$$

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \qquad \text{phản ứng tổng cộng}$$

Sau đó:

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$



Hình 12-12. Sơ đồ ăn mòn của sắt trong môi trường nước.

Quá trình trên xảy ra là do: khi trong nước có oxy hoà tan, bề mặt sắt hấp phụ oxy hoà tan và tạo ra một cặp Redox O_2/H_2O có điện thế ($\varphi^{o}_{O_2\ H_2O} = 0,4$ V) dương hơn cặp Redox Fe/Fe^{2+} ($\varphi^{o}_{Fe\ Fe^{2+}} = -0,44$ V).

Như vậy, quá trình hoà tan Fe (ăn mòn Fe) xảy ra theo cơ chế pin điện hoá.

Trong pin ăn mòn, kim loại có điện thế âm hơn thì bị ăn mòn, kim loại có điện thế dương hơn thì được bảo vệ.

Các kim loại có nhiều tạp chất, bề mặt không đồng nhất, bị phân chia thành vô số các "ô" rất nhỏ, có giá trị điện thế khác nhau, tạo ra các vi pin, nên quá trình ăn mòn rất phát triển trên các kim loại đó.

(iii). Bảo vệ kim loại

Để bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn, người ta thường thực hiện các biện pháp như sau:

a/. Hợp kim hoá

Chế tạo kim loại thành các hợp kim không những để tăng cường tính chất cơ học mà còn để chống ăn mòn, nhất là ở nhiệt độ cao. Bản chất của biện pháp này là ở chỗ tạo ra trên bề mặt hợp kim một màng oxyt có tính chất bảo vệ ăn mòn tốt hơn so với màng oxyt riêng rẽ của kim loại cần bảo vệ.

b/. Lớp phủ bảo vệ hữu cơ

Sơn là biện pháp bảo vệ kim loại chống ăn mòn được sử dụng phổ biến nhất. Người ta chế tạo rất nhiều loại: sơn polyvinylbutyric, sơn bakelit, sơn bitum, sơn dầu với các pigment khác nhau,...

Bản chất của phương pháp sơn phủ hữu cơ không những để cô lập kim loại với môi trường ăn mòn mà còn làm cho điện thế của các phần anot kim loại chuyển về phía dương hơn, do đó, giảm khả năng ăn mòn.

c/. Lớp phủ bảo vệ vô cơ

Nhiều chi tiết kim loại (dụng cụ đo lường, vũ khí...) không thể bảo vệ bằng các lớp sơn phủ hữu cơ, mà phải bảo vệ bằng một màng oxyt vô cơ cực mỏng.

Đó là phương pháp *màng oxyt*. Người ta tạo màng đó bằng cách:

1. gia công nóng bằng dung dịch kiềm và nitrat kali,

2. oxy hoá anot trong dung dịch kiềm hoặc trong nitrat và nitrit natri nóng chảy,

3. xử lý trong môi trường hơi nước,

4. xử lý trong các chất điện ly axit.

Các chi tiết vật liệu bằng thép được xử lý như trên có một các màng oxyt Fe_2O_3, FeO rất bền, mỏng mịn phủ lên bề mặt ngoài nên hạn chế được sự ăn mòn.

• Để bảo vệ thép không bị ăn mòn người ta còn dùng phản ứng phosphat hoá: tạo ra trên bề mặt của thép một màng muối phosphat sắt và mangan. Cũng như màng oxyt, màng này có màu đen, có điện trở cao.

Ngoài ra, các phương pháp mạ thiếc, mạ kẽm cũng hay được sử dụng.

– Mạ thiếc: Phủ lên kim loại cần bảo vệ (sắt) một lớp thiếc. Thiếc có điện thế dương hơn sắt nên thiếc ít bị ăn mòn. Thiếc không bị ăn mòn trong không khí ẩm, không phản ứng với các dung dịch loãng và đặc của các axit H_2SO_4, HCl, HNO_3, hoà tan chậm trong kiềm đặc. Lớp thiếc bên ngoài thép (sắt) là màng bảo vệ cơ học, nếu màng này bị xước, bong, v.v... thì tại đó sự ăn mòn sắt lại phát triển nhanh, vì lúc đó hình thành một pin điện hoá:

$$(-)\ Fe \mid H_2O, O_2 \mid Sn\ (+)$$

Ở anot: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + ne$

Ở catot: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$

– Ngược lại, nếu mạ kẽm thì sắt được che phủ bởi một lớp kẽm. Kẽm có điện thế âm hơn, do đó kẽm bị ăn mòn theo cơ chế:

$$(-)\ Zn \mid H_2O, O_2 \mid Fe\ (+)$$

Nếu lớp phủ kẽm bị rạn nứt, có khuyết tật thì Fe vẫn được bảo vệ, cho đến khi lớp phủ Zn không còn tác dụng (bị ăn mòn gần hết).

Dựa trên nguyên tắc này một số công trình kim loại quy mô lớn được bảo vệ bằng cách gắn vào kim loại cần bảo vệ những tấm kim loại hoạt động hơn (protectơ), tạo ra các pin:

$$(-)\ \text{protectơ} \mid H_2O, O_2 \mid \text{kim loại cần bảo vệ}\ (+)$$

Anot dần dần bị ăn mòn phá huỷ. Kim loại được bảo vệ đến khi protectơ chưa bị oxy hoá hết.

d/. Xử lý môi trường ăn mòn

Làm giảm khả năng ăn mòn của môi trường bằng cách đưa vào các chất làm *chậm ăn mòn.*

Trước hết, tìm mọi biện pháp để loại bỏ bớt oxy hoà tan trong nước (thổi khí trơ, đun nóng,...). Sau đó thêm các chất khử, ví dụ, sunfit natri (cố định oxy), cho nước chảy qua các phoi thép (cố định oxy).

Một số chất làm chậm tốc độ ăn mòn hoạt động theo cơ chế: trên bề mặt kim loại xuất hiện một màng bảo vệ, màng đó là sản phẩm của phản ứng giữa kim loại, chất làm chậm và các ion của môi trường ăn mòn. Ví dụ, trên bề mặt Fe nhúng trong dung dịch HCl với sự có mặt của quinolin C_9H_7N, được che phủ bởi một màng mịn không tan của phức $[C_9H_7NH][FeCl_4]$.

e/. Lớp phủ bảo vệ hữu cơ

Có thể bảo vệ theo chế độ anot hoặc catot.

Trong chế độ anot, các chi tiết kim loại cần bảo vệ được nối với cực dương của nguồn điện ngoài.

Trong trường hợp này, các chi tiết đã có một lớp phủ bảo vệ, lớp phủ này cần được thụ động hoá thường xuyên. Ví dụ, hợp kim nhôm trong dung dịch axit sunfuric, cần có một màng oxyt Al_2O_3 bảo vệ ăn mòn. Màng oxyt được tạo ra:

$$2Al + 3H_2O - 6e \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$$

Nếu kim loại thông thường muốn bảo vệ khỏi ăn mòn thì áp dụng chế độ catot, nghĩa là, kim loại được nối với cực âm của nguồn điện ngoài. Bảo vệ catot thường được ứng dụng đối với các hệ đường ống dẫn nước, dẫn khí, các tháp truyền nhiệt, các máy lạnh,...

12.3.3. Phương pháp cực phổ

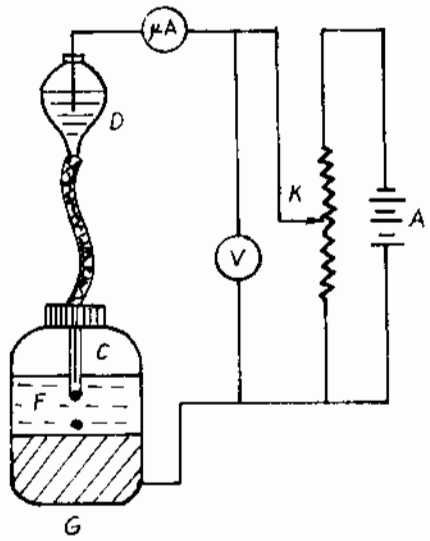
Cực phổ là phương pháp phân tích điện hoá dựa trên đường cong phân cực của một phản ứng khử ở điện cực:

$$M^{n+} + ne \rightarrow M$$

Trong điều kiện: giai đoạn trao đổi electron (trao đổi điện tích) xảy ra nhanh, còn giai đoạn vận chuyển chất (khuếch tán) xảy ra chậm, quyết định tốc độ chung của phản ứng.

Phương pháp này do *Jaroslav Heyrovsky* (Tiệp Khắc) phát minh năm 1922.

Sơ đồ của máy cực phổ (hình 12-13) như sau:



Hình 12-13: Sơ đồ máy cực phổ:

C: catot Hg nhỏ giọt, F: bình điện phân, G: anot Hg mặt thoáng, V:von kế, μA: microampemet, A: acquy, K: con chạy K

Catot là một điện cực thuỷ ngân Hg nhỏ giọt C. Nhờ áp lực của Hg trong bình D các giọt Hg xuất hiện từ từ ở đầu mao quản thuỷ tinh C (từ 0,2 đến 0,6 s), rồi rơi xuống đáy bình F, tạo ra một điện cực Hg phẳng có bề mặt hầu như không thay đổi (điện cực G). Điện thế áp vào hai cực được thay đổi bằng con chạy K. Trong mạch có mắc microampe kế và von kế để theo dõi dòng điện I và điện thế V.

Trong trường hợp chung, theo (12-13):

$$U = \varphi_G - \varphi_C + r.I$$

trong đó U: điện áp điện phân (hiệu điện thế áp vào hai điện cực);

φ_G, φ_C: điện thế của anot và catot;

I: dòng điện;

r: điện trở của dung dịch.

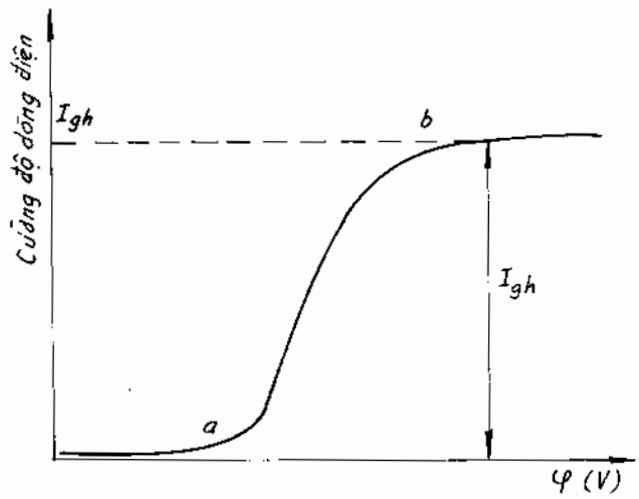
Điện cực Hg phẳng G có bề mặt lớn, do đó điện thế của nó hầu như không đổi khi có một dòng điện ứng với một mật độ dòng điện nhỏ đi qua điện cực:

$$i = \frac{I}{S} \approx 0 \text{ (vì S lớn)}$$

Trong bình F, ngoài chất điện ly cần xác định nồng độ, còn được bổ sung thêm một chất điện ly nền (KCl, $N(C_2H_5)Cl$...) để tăng độ dẫn điện. Do đó:

$$U = -\varphi_C + \text{const}$$

Như vậy, sự biến đổi của điện áp điện phân U từ nguồn điện bên ngoài A chỉ làm biến đổi trực tiếp điện thế điện cực Hg nhỏ giọt.



Hình 12-14. Đường cong phân cực (đường cong cực phổ).

Theo sự tăng dần của điện áp bên ngoài, thoạt tiên dòng chưa xuất hiện (như trường hợp phản ứng chậm, do quá thế, mục 12.2.1). Sau một giá trị nào đó của điện thế (vị trí a trên hình 12-14) thì cường độ dòng điện mới tăng rõ rệt. Khi φ tăng thì I tăng, nghĩa là tốc độ phản ứng điện hoá tăng, làm cho nồng độ các chất (ion) ở gần điện cực giảm dần, đến một lúc nào đó nồng độ trên bề mặt điện cực bằng 0. Dòng điện đạt đến giá trị cực đại, ứng với điều kiện, dòng điện khuếch tán (theo 12-3):

$$I_{kt} = i_{kt}.S = n.F.S.\frac{D}{\delta}.(C_1 - C_o)$$

Khi $C_o = 0$:

$$I_{kt} \rightarrow I_{gh} = n.F.S.\frac{D}{\delta}.C_1 = const$$

C_l: nồng độ của chất điện ly (M^{n+}) cần phân tích, và giả thiết rằng quá trình điện cực tiêu hao rất ít M^{n+}, do đó nồng độ của M^{n+} trong lòng dung dịch không thay đổi.

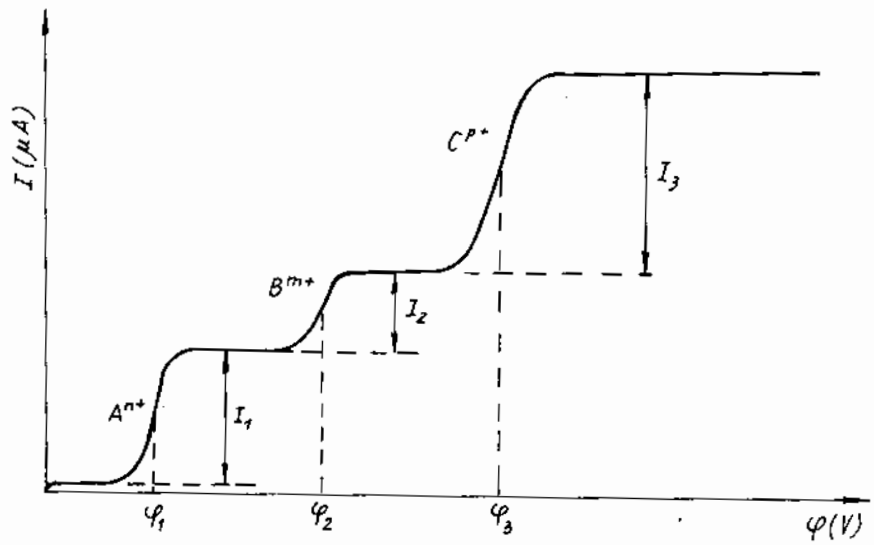
Xác định thực nghiệm được I_{gh} chúng ta có thể tính được nồng độ C_l.

$$I_{gh} = n.F.S.\frac{D}{\delta}.C_l = \varkappa.C_l$$

$$C_l = \frac{I_{gh}}{\varkappa} \qquad (12\text{-}14)$$

(12-14) là *cơ sở định lượng* của phương pháp cực phổ.

- Nếu trong dung dịch có nhiều chất điện ly cần phân tích nồng độ thì đường cong cực phổ sẽ có các dạng (hình 12-15).



Hình 12-15: Đường cong cực phổ.

Trên hình 12-15, trình bày đường cong cực phổ của một dung dịch chứa ba chất điện ly A^{n+}, B^{m+} và C^{p+} có nồng độ khác nhau. I_1, I_2 và I_3 ứng với các cường độ giới hạn khuếch tán của ba chất (tương tự như trên hình 12-14).

Đặc biệt, trên hình 12-15, các điện thế ứng với $\frac{1}{2}I_{gh}$ của từng bậc (sóng) gọi là thế bán sóng, rất đặc trưng cho từng chất điện ly. Do đó, nhờ các thế bán sóng φ_1, φ_2 và φ_3 mà chúng ta có thể xác định định tính của các chất có trong dung dịch điện ly.

Thế bán sóng chỉ phụ thuộc vào bản chất điện ly vì:

Dựa vào phản ứng:

$$M^{n+} + ne \rightarrow M$$

Kim loại M được giải phóng ra, hoà tan vào Hg của điện cực nhỏ giọt tạo thành điện cực hỗn hống Hg: (Hg) M/M^{n+}.

Theo phương trình *Nernst*:

$$\varphi = \varphi^{o}_{(Hg)_{M,M^{n+}}} + \frac{R.T}{n.F}.\ln\frac{[M^{n+}]_o}{[M]_o} \qquad (a)$$

trong đó; $[M^{n+}]_o$: nồng độ của M^{n+} ở sát bề mặt điện cực;

$[M]_o$: nồng độ của M trên bề mặt điện cực.

Do phản ứng bị khống chế bởi điều kiện khuếch tán nên $[M^{n+}]_o$ được xác định theo (12-5'):

$$[M^{n+}]_o = [M^{n+}]_l\left(1 - \frac{I_{kt}}{I_{gh}}\right)$$

trong đó; $[M^{n+}]_l$: nồng độ của M trong dung dịch.

Mặt khác, theo (12-14):

$$[M^{n+}]_l = \frac{I_{gh}}{\mathcal{K}}$$

Do đó:

$$[M^{n+}]_o = \frac{I_{gh}}{\mathcal{K}}.\frac{I_{gh} - I_{kt}}{I_{gh}}$$

$$[M^{n+}]_o = \frac{I_{gh} - I_{kt}}{\mathcal{K}} \qquad (12\text{-}15)$$

Vì M được tạo ra không tan vào dung dịch mà khuếch tán vào thuỷ ngân, nên nồng độ của M tỷ lệ với dòng I_{kt}.

$$[M]_o = k.I_{kt}$$

Thay các giá trị $[M^{n+}]_o$ và $[M]_o$ vào (a) ta được:

$$\varphi = \varphi^o_{(Hg)_{M\,M^{n+}}} + \frac{R.T}{n.F}.\ln\frac{I_{gh} - I_{kt}}{I_{kt}}.\frac{1}{k.\chi}$$

$$= \varphi^o_{(Hg)_{M\,M^{n+}}} - \frac{R.T}{n.F}.\ln k.\chi + \frac{R.T}{n.F}.\ln\frac{I_{gh} - I_{kt}}{I_{kt}}$$

Khi: $I_{kt} = \frac{1}{2}.I_{gh}$

thì: $\ln\frac{I_{gh} - I_{kt}}{I_{kt}} = \ln 1 = 0$

Do đó:

$$\varphi_{\frac{1}{2}} = \varphi^o_{(Hg)_{M\,M^{n+}}} - \frac{R.T}{n.F}.\ln k.\chi \qquad (12\text{-}16)$$

$\varphi_{\frac{1}{2}}$: là ký hiệu thế bán sóng.

Từ (12-16) có thể thấy rằng, $\varphi_{\frac{1}{2}}$ chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly, không phụ thuộc vào nồng độ của chất điện ly trong dung dịch.

Cuối cùng có thể nêu lên những ưu việt của phương pháp cực phổ như sau:

– Vì giọt Hg luôn luôn thay đổi (vài giây) nên bề mặt điện cực luôn luôn sạch. Đó là ưu điểm nổi bật so với điện cực Pt.

– Do diện tích bề mặt giọt Hg nhỏ, nên chỉ cần một dòng điện rất nhỏ cũng đủ gây ra hiện tượng phân cực. Dòng điện phân rất nhỏ có lợi là chất điện ly tham gia phản ứng khử không bị tiêu tốn nhiều, do đó nồng độ của nó trong toàn dung dịch xem như không thay đổi. Phương pháp cực phổ có độ nhạy lớn, và thời gian phân tích nhanh.

– Do quá thế của hydro trên Hg lớn nên có thể phân tích hầu hết các cation, kể cả các ion kim loại kiềm có φ^o rất âm.

Giới hạn của phương pháp cực phổ là do khoảng điện thế làm việc từ 2,5V đến 0,4V (so với điện cực hydro) nên chủ yếu thực hiện các phản ứng khử, còn phản ứng oxy hoá (khi đó điện cực Hg là anot) bị hạn chế bởi điện thế hoà tan của chính Hg (~ 0,4V so với điện cực hydro).

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Trình bày sơ đồ của pin (nguồn điện hoá học) và một bình điện phân: định nghĩa các quá trình điện cực, cực dương, cực âm, anot, catot, chiều dòng điện (chiều electron), chiều vận chuyển các ion...

2. Định nghĩa và biểu thức toán về tốc độ phản ứng điện hoá.

3. Xác định mật độ dòng khuếch tán và ý nghĩa ứng dụng của nó.

4. Định nghĩa quá thế. Dạng của các đường cong phân cực.

5. Các loại quá thế.

6. Viết biểu thức *Butler - Volmer*, và giải tích các đại lượng trong biểu thức (tên và đơn vị đo)

7. Thiết lập công thức *Tafel* từ phương trình *Butler - Volmer*.

8. Trình bày quá trình điện phân H_2O.

9. Trình bày quá trình điện phân dung dịch muối NaCl.

10. Nguyên nhân ăn mòn điện hoá của các kim loại.

11. Các phương pháp bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn.

12. Cơ sở định lượng và định tính của phản ứng cực phổ. Ưu và khuyết điểm của nó.

Bài tập

1. Một điện cực có diện tích S = 2 m^2 thực hiện một phản ứng điện hoá khi dòng điện đi qua điện cực là 0,5 A. Biết rằng hệ số chuyển đổi điện tích n = 2. Tính tốc độ phản ứng xảy ra trên điện cực đó.

Đáp số: $1,3.10^{-6}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$.

2. Tốc độ phản ứng catot ở 298K sẽ thay đổi như thế nào nếu điện thế điện cực biến thiên từ φ_1 đến φ_2 là: $\varphi_1 - \varphi_2 = -0,6$ V.

Giả sử n = 1 và $\beta = 0,5$.

Đáp số: Tốc độ ở φ_2 lớn hơn ~ 10^5 lần tốc độ ở φ_1.

3. Ở 298K tốc độ hoà tan anot của một kim loại tại điện thế 0,74 V bằng i = 100 $A.m^{-2}$.

a/. Hỏi khi chuyển dịch điện thế về phía dương hơn là 0,24 V (tại 0,98 V) thì tốc độ hoà tan sẽ là bao nhiêu?

b/. Ngược lại nếu chuyển dịch cùng một độ lớn đó về phía âm hơn thì tốc độ sẽ là bao nhiêu?

Giả sử $\alpha = 0,5$, n = 1.

Đáp số: a/. 10736 Am^{-2}

b/. 0.93 Am^{-2}

4. Nhúng một thanh Cu vào dung dịch Cu(II) có nồng độ $[Cu^{2+}] = 0,01$ mol/l. Mật độ dòng trao đổi i_o trong điều kiện thực nghiệm là $i_o = 10^{-4,7}$ $A.cm^{-2}$. Khi tăng nồng độ $[Cu^{2+}]$ gấp mười lần, hãy tính mật độ dòng trao đổi mới?

Biết rằng: $\varphi^o_{Cu^{2+}\ Cu} = 0,34$ V.

Hằng số *Tafel* catot: $B' = -5,8.10^{-2}$ V, T = 298K

Đáp số: 0,6 $A.m^{-2}$

Lời giải:

❖ Ta biết (theo (i) mục 12.2.3):

$$i_o = n.F.k_{Red}.[Ox].\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right)$$

Và: $B' = -\frac{2,3.R.T}{\beta.n.F}$ (công thức (12-8')),

do đó: $\beta = -\frac{2,3.R.T}{B'.n.F} = \frac{-2,3.8,31.298}{-5,8.10^{-2}.2.96500} = 0,51$

$$k_{Red} = \frac{i_o}{n.F.[Ox].\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right)}$$

$$\varphi^{cb} = \varphi^o_{Cu^{2+}\ Cu} + \frac{0,059}{2}.\log\left[Cu^{2+}\right]$$

$$= 0,34 + \frac{0,059}{2}.2 = 0,28 \text{ V}$$

$$i_o = 10^{-4,7} \text{ A.cm}^{-2} = 10^{-4,7}.10^4 \text{ A.m}^{-2} = 0,2 \text{A.m}^{-2}$$

$$k_{Red} = \frac{2}{2.96500.0,01.\exp\left(\frac{-0,51.2.96500.0,28}{8,31.298}\right)} = \sim 7$$

Đối với trường hợp nồng độ $[Cu^{2+}]$ tăng 10 lần, hằng số k_{Red} vẫn không thay đổi. Giả sử β cũng không đổi:

$$\varphi^{cb} = 0,34 + \frac{0,059}{2}.\log 0,1 = 0,31 \text{ V}$$

Do đó:

$$i_o' = n.F.k_{Red}.[Ox].\exp\left(-\frac{\beta.n.F.\varphi^{cb}}{R.T}\right)$$

$$= 2.96500.7.0,1.\exp\frac{-0,5.2.96500}{8,31.298}.0,31$$

$$i_o' = 0,6 \text{ A.m}^{-2}$$

Mật độ dòng trao đổi tăng gấp ba lần. ❖

5. Khảo sát đường cong phân cực catot của cặp H^+/H_2 với dung dịch H_2SO_4, pH = 1 ở 298K, điện cực làm việc là Pt có bề mặt điện cực là 0,5 m^2. điện cực so sánh là calomen bão hoà (SCE). Các kết quả nhận được như sau:

φ_{-SCE} (mV)	- 550	- 600	- 650	- 700	- 750
I_c (mA)	- 2,2	- 3,6	- 5,2	- 7,4	- 12,2

φ_{-SCE} là điện thế đo được so với điện cực SCE;

Ic: cường độ dòng catot.

Xác định hệ số chuyển vận catot β và mật độ dòng trao đổi của cặp H^+/H_2. Điện thế của SCE so với SHE (điện cực hydro): $\varphi_{SCE-SHE} = 0,241$ V

Đáp số: $i_o = 5,9.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$

$\beta = 0,23$

Lời giải:

❖ Phản ứng xảy ra: $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$

Mật độ dòng catot: $i_c = \frac{I_c}{S}$ [m.A.cm^{-2}]

Quá thế: $\eta = \varphi_{-SCE} - \varphi^{cb}_{-SCE}$

trong đó, φ_{-SCE} đo được từ thực nghiệm (số liệu trên)

φ^{cb}_{-SCE} . φ^{cb} điện thế cân bằng của cặp H^+/H_2.

$$\varphi^{cb}_{-SHE} = -0,059.pH = -0,059.1 = -0,059 \text{ V}$$

$$\varphi^{cb}_{-SCE} = \varphi^{cb}_{-SHE} - \varphi_{SCE-SHE}$$

$$= - 0,059 - 0,241 = - 0,300 \text{ V}$$

Từ các công thức trên chúng ta tính được:

η (V)	$\lvert i_c \rvert$ (mA.cm^{-2})	$\lg \lvert i_c \rvert$
- 0,25	4,4	0,64
- 0,30	7,2	0,86
- 0,35	10,4	1,01
- 0,40	14,8	1,17
- 0,45	24,4	1,39

Vẽ đồ thị "$\eta - \lg|i_c|$", hoặc lập phương trình $\eta = A' - B'.\lg|i_c|$.

Ta có khi $\eta = 0,59$. $\lg i_o = - 0,23$

Từ đó: $i_o = 0,59$ mA.cm^{-2} = $5,9.10^{-4}$ A.cm^{-2}.

$$B' = \frac{d\eta}{d(\lg|i_c|)} = -0,27 = -\frac{2,3.R.T}{\beta.n.F}$$

$$\beta = \frac{-2,3.8,31.298}{-0,27.1.96500} = 0,23 \quad ❖$$

6. Tính dòng khuếch tán giới hạn của quá trình oxy hoá một chất hữu cơ trên điện cực trong dung dịch tĩnh. Biết rằng, phản ứng điện cực có n = 6, nồng độ chất hữu cơ 10^{-2} mol.l^{-1}, hệ số khuếch tán D = 2.10^{-5} cm^2.s^{-1}, và dung dịch tĩnh có độ dày khuếch tán $\delta \approx 0,05$ cm.

Đáp số: 2,3 mA.m^{-2}

PHẦN IV

HOÁ KEO

Hoá keo là môn học vận dụng các quy luật hoá-lý để nghiên cứu các quá trình hình thành và phân huỷ của các hệ keo (hệ phân tán). Ngày nay, hoá keo trở nên một ngành khoa học đóng một vai trò quan trọng trong nền kinh tế quốc dân. Hầu hết mọi lĩnh vực công nghiệp đều sử dụng các hệ keo và các quá trình hoá keo. Việc chế biến thực phẩm, sản xuất tơ sợi nhân tạo, vật liệu bôi trơn, thuỷ tinh màu, sơn phủ,... đều dựa trên các quá trình hoá keo (sự trương nở, đông gel, keo tụ, tạo bọt,...). Trong nông nghiệp, công nghiệp dược phẩm, luyện kim, chế biến dầu mỏ,... hoá keo có một vai trò rất quan trọng.

CHƯƠNG 13

DUNG DỊCH KEO

13.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

13.1.1. Hệ phân tán

Hệ phân tán là hệ bao gồm một môi trường liên tục và các tiểu phân (các "hạt") có kích thước nhỏ được phân tán đồng đều trong môi trường đó. Tập hợp các tiểu phân nhỏ bé đó được gọi là *pha phân tán*, còn môi trường chứa đựng pha phân tán gọi là *môi trường phân tán*.

Ví dụ, sương mù tự nhiên là một hệ phân tán, nó gồm các hạt nước nhỏ li ti (pha phân tán) lửng lơ trong không khí (môi trường phân tán), khói, bụi, nước xà phòng, sữa,... là các hệ phân tán khác nhau.

Tuỳ thuộc vào bản chất của môi trường phân tán và pha phân tán mà các hệ phân tán cụ thể có tên gọi khác nhau (bảng 13-1).

Bảng 13-1. Phân loại các hệ phân tán theo môi trường phân tán và pha phân tán

Môi trường phân tán	Pha phân tán		
	Khí	Lỏng	Rắn
Khí	-	Sol khí	
		Mù, mây	Khói, bụi
Lỏng	Bọt	Nhũ tương	Huyền phù và dung dịch keo (sol)
Rắn	Đá xốp, thuỷ tinh xốp		Thuỷ tinh màu

Từ bảng 13-1 thấy rằng, nếu môi trường phân tán là khí, các pha phân tán là lỏng hoặc rắn thì hệ phân tán được gọi là *sol khí*, nếu pha phân tán là lỏng thì sol khí đó có tên là hệ mù (sương), còn pha phân tán là rắn thì gọi là khói hoặc bụi,...

Chẳng hạn, khói thuốc lá là một hệ sol khí, hoặc hệ khói, bao gồm các tiểu phân (hạt) khá nhỏ của cacbon rắn phân tán trong không khí. Khi pha phân tán là rắn phân tán vào môi trường lỏng thì tuỳ kích thước của hạt mà ta có hệ là *huyền phù* hoặc *hệ keo* (sol) [*].

Nếu hạt keo tương tác mạnh (solvat hoá mạnh) với môi trường lỏng, ta gọi đó là *hệ keo ưa lỏng* (môi trường phân tán là nước, thì gọi là *hệ keo ưa nước*), nếu tương tác yếu, thì đó là hệ keo *kỵ lỏng* (*kỵ nước*). Khi tăng nồng độ của các hạt, keo ưa lỏng chuyển vào trạng thái gel (thạch), còn keo kị lỏng thì bị kết tủa.

Đặc điểm quan trọng nhất của hệ phân tán là *độ phân tán*.

Độ phân tán thường được ký hiệu bằng chữ $\mathcal{D}$. Đó là đại lượng nghịch đảo của kích thước hạt d. Nếu hạt có dạng hình cầu có đường kính d, thì:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{d} \qquad (13\text{-}1)$$

$\mathcal{D}$ ảnh hưởng rất lớn đến tính chất bề mặt của hệ. Bởi vì khi $\mathcal{D}$ tăng thì bề mặt riêng của hệ tăng rất đáng kể.

Thực vậy, giả sử có một hình lập phương cạnh là d = 1cm (thể tích là $1cm^3$). Nếu chia nhỏ hình lập phương đó thành các hình nhỏ có các cạnh tương ứng bằng 0,1cm, 0,01 cm, 0,001 cm,... thì bề mặt bao quanh các hình (hạt) đó tăng như bảng 13-2.

Căn cứ vào $\mathcal{D}$ người ta chia hệ phân tán thành các loại khác nhau (bảng 13-3).

Các hệ phân tán loại 2 và 3 là đối tượng nghiên cứu của hoá keo. Trong các hệ đó, các tiểu phân phân tán tạo ra một bề mặt dị thể rất lớn phân cách giữa pha phân tán và môi trường phân tán. Các hiện tượng bề mặt, các biến đổi hoá lý xảy ra trên bề mặt dị thể đó làm cho các hệ phân tán keo có những tính chất đặc trưng, khác với tính chất của các hệ đồng thể (dung dịch thực).

Trong chương này, chúng ta nghiên cứu hệ phân tán keo, có môi trường phân tán là pha lỏng, pha phân tán là rắn: dung dịch keo.

---

[*] Sol có thể là sol khí, sol lỏng hoặc sol rắn. Nhưng khi nói sol mà không có tính từ đi kèm thì có nghĩa đó là sol lỏng (dung dịch lỏng của keo)

Bảng 13-2. Sự thay đổi bề mặt theo độ phân tán

d (cm)	Số hạt	Diện tích bề mặt 1 hạt (cm^2)	Diện tích bề mặt của tất cả các hạt (cm^2)
1	1	6	6
$1\ 10^{-1}$	1.10^3	6.10^{-2}	6.10^1
$.10^{-2}$	1.10^6	6.10^{-4}	6.10^2
1.10^{-3}	1.10^9	6.10^{-6}	6.10^3
1.10^{-4}	1.10^{12}	6.10^{-8}	6.10^4
1.10^{-5}	1.10^{15}	6.10^{-10}	6.10^5
1.10^{-6}	1.10^{18}	6.10^{-12}	6.10^6
1.10^{-7}	1.10^{21}	6.10^{-14}	6.10^7 (= 6000 m^2)

Bảng 13-3. Phân loại hệ phân tán theo $\mathcal{D}$

Số thứ tự	d, m	$\mathcal{D}$, m^{-1}	Tên hệ	Ghi chú
1	10^{-10}	10^{10}	Hệ phân tán phân tử, ion hay dung dịch thực	Pha phân tán là các phân tử, ion. Dung môi là môi trường phân tán. Các hệ này tuân theo các định luật hoá lý, rất bền vững
2	10^{-9}-10^{-7}	10^9-10^7	Hệ phân tán keo = hệ keo	Tính chất của các hệ này tuân theo những quy luật của hoá keo, tương đối bền vững
3	10^{-6}	10^6	Hệ phân tán thô	Hệ huyền phù, nhũ tương, bọt, bụi. Các hệ này không bền vững

13.1.2. Cấu tạo của hạt keo

Thực nghiệm chứng tỏ rằng, bề mặt các hạt keo luôn luôn tích điện. Chính nhờ tính chất đó mà hạt keo được bền vững, chúng khó va chạm (có hiệu quả) vào nhau để tạo thành các cụm hạt lớn hơn, rồi keo tụ.

Hiện nay, người ta đều thừa nhận lý thuyết cấu tạo *mixen* của hạt keo.

Một mixen bao gồm:

Nhân: được tạo ra bởi sự tổ hợp của m phân tử hay nguyên tử (m có thể bằng hàng trăm hoặc hàng ngàn, tuỳ thuộc vào độ phân tán và kích thước nguyên tử, phân tử). Nhân có cấu trúc tinh thể và không tan trong môi trường phân tán. Trên bề mặt của nhân, một số ion trong dung dịch

(trong môi trường phân tán) bị hấp phụ theo quy tắc hấp phụ chọn lọc (xem mục 6.2.2 (hấp phụ chất điện ly)). Các ion này được gọi là các *ion tạo thế*.

Xung quanh nhân có một lớp chất lỏng của môi trường phân tán thấm ướt bề mặt hạt keo với độ dày δ. Lớp chất lỏng luôn bám chắc với nhân keo khi nhân chuyển động và được gọi là *lớp Stern*. Bề mặt ngoài của lớp *Stern* được gọi là bề mặt *mặt trượt*. Bề mặt này phân chia pha phân tán và môi trường phân tán. Trong lớp *Stern* đó, có một số ion đối nằm cân bằng với các ion tạo thế, hình thành nên một lớp điện tích kép như trên bề mặt điện cực.

Ngoài bề mặt trượt, còn có một số ion đối của ion tạo thế nằm trong *lớp khuếch tán* và tạo ra điện thế ξ (zeta) trên bề mặt trượt.

Nhiều khi bề mặt hạt keo tích điện không phải do hấp phụ các ion trong dung dịch, mà do bản thân bề mặt hạt keo có các nhóm chức mang điện tích.

Ví dụ 1: Khi thực hiện phản ứng:

$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3$$

Các phân tử AgI liên kết với nhau thành các hạt keo dưới dạng $(AgI)_m$. Nếu trong dung dịch còn dư $AgNO_3$ nghĩa là có các ion Ag^+ và NO_3^-, theo quy tắc hấp phụ chọn lọc, $(AgI)_m$ sẽ hấp phụ các ion Ag^+ trong dung dịch, vì Ag^+ có trong thành phần cấu tạo của nó (mục 6.2.2). Ag^+ là ion tạo thế, hạt keo mang điện tích dương. Các ion NO_3^- được phân bố trong lớp *Stern* (lớp hấp phụ) và lớp khuếch tán để cân bằng với điện tích Ag^+ ở bề mặt hạt $(AgI)_m$.

Cấu tạo mixen của keo iodua bạc như sau:

$$\underbrace{\left[\underbrace{(AgI)_m}_{\text{Nhân}}\ \underbrace{n\,Ag^+\,(n\text{-}x)\,NO_3^-}_{\text{Lớp Stern (lớp hấp phụ)}}\right]^{x+}\ \underbrace{x\,NO_3^-}_{\text{Lớp khuếch tán}}}_{\text{Mixen}}$$

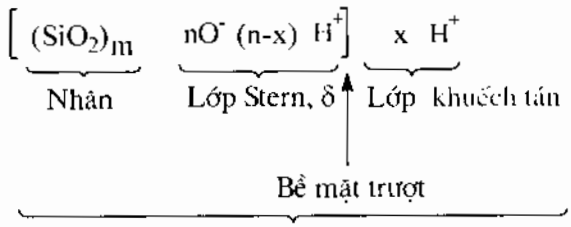
Như vậy mixen là một đơn vị cấu trúc trung hoà điện tích.

Ví dụ 2: Các hạt keo SiO_2, khi ở trong nước thường hình thành các nhóm bề mặt Si-OH. Các nhóm này khi pH > 2 bị phân ly thành:

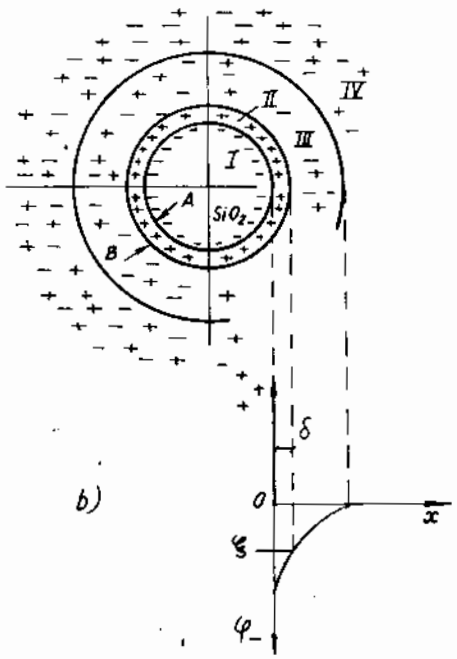
$$\equiv Si{-}OH = \equiv Si{-}O^- + H^+$$

Nhóm $\equiv Si{-}O^-$ chính là nhóm tạo thế. Do đó bề mặt của các hạt keo silic thường mang điện tích âm.

Sơ đồ cấu tạo mixen của một hạt keo SiO_2 (hình 13-1a và 13-1b).



(a)



Hình 13-1. Sơ đồ cấu tạo mixen minh hoạ bằng công thức (a) và minh hoạ bằng hình vẽ (b):

I: nhân có điện tích bề mặt - ; II: lớp Stern; III: lớp khuếch tán; IV: dung dịch cân bằng ion; A: bề mặt hạt rắn; B: bề mặt trượt; φ: điện thế Nernst; ξ: điện thế ξ (zeta) ở bề mặt trượt; OX: hướng chính tâm.

Ở bề mặt trượt của hạt keo luôn tồn tại một điện thế ξ. Tính chất bền vững của các hạt, chủ yếu nhờ điện thế ξ đó.

13.1.3. Điều chế và làm sạch dung dịch keo

Dung dịch keo có độ phân tán nằm giữa hệ phân tán phân tử (dung dịch thực) và phân tán thô. Do đó, có hai phương pháp chính để điều chế:

- Phương pháp phân tán: phân chia các hạt đến kích thước nhỏ hơn: kích thước các hạt keo (10^{-7} - 10^{-9}).

- Phương pháp ngưng tụ: tập hợp (ngưng tụ) các phân tử, ion... thành hạt keo có kích thước lớn hơn.

Có thể tóm tắt sơ đồ nguyên tắc điều chế dung dịch keo như sau:

$$d \quad 10^{-7}\,m \xrightarrow{\text{Phân tán}} \text{Hạt keo} \xleftarrow{\text{Ngưng tụ}} d \quad 10^{-10}\,m$$

(d : kích thước hạt)

(i). Phương pháp ngưng tụ

Cơ sở lý thuyết: phương pháp ngưng tụ thực chất là phương pháp kết tinh từ dung dịch thực quá bão hoà thành những mầm tinh thể tương ứng với kích thước của hạt keo.

Nhưng chúng ta đã biết, quá trình kết tinh bao gồm hai giai đoạn (xem mục 8.2.5): giai đoạn tạo mầm và giai đoạn phát triển mầm.

Tốc độ giai đoạn tạo mầm v_m (8-12):

$$v_m = k_m . e^{-\frac{E_{kt}}{R.T}} . e^{-\frac{\beta.\sigma^2}{T.(\Delta T)^2}},$$

trong đó: k_m: hằng số;

E_{kt}: năng lượng hoạt hoá của quá trình khuếch tán;

β: hằng số phụ thuộc bản chất của chất kết tinh;

σ: sức căng bề mặt giữa pha lỏng - rắn;

T: nhiệt độ kết tinh;

ΔT: độ quá bão hoà ($\Delta T = T_{kt} - T$, T_{kt} = nhiệt độ kết tinh thuận nghịch nhiệt động học, T nhiệt độ kết tinh thực tế).

Tốc độ phát triển mầm v_{pm} (8-13):

$$v_{ptm} = C.e^{-\frac{L}{R.T}}.e^{-\frac{\beta.\sigma^2}{T.\Delta T}}$$

trong đó:

L: năng lượng hoạt hoá khuếch tán cho giai đoạn phát triển mầm;

C, β: các hằng số;

σ: sức căng bề mặt của mầm hai chiều;

T: nhiệt độ kết tinh;

ΔT: độ quá bão hoà.

Như vậy, quá trình tạo mầm và phát triển mầm đều phụ thuộc vào nhiệt độ kết tinh (độ quá bão hoà), sức căng bề mặt của pha phân tán, bản chất pha phân tán và năng lượng hoạt hoá khuếch tán. Trong đó, yếu tố quá bão hoà (ΔT) ảnh hưởng đến tốc độ tạo mầm lớn hơn so với tốc độ phát triển mầm (so sánh giữa (8-12) và (8-13).

Mặt khác, chúng ta đều biết rằng, khi $v_{tm} > v_{ptm}$ thì số mầm tạo ra nhiều hơn và do đó kích thước tinh thể sẽ nhỏ. Ngược lại, $v_{tm} < v_{ptm}$ thì số mầm tạo ra ít, do đó kích thước tinh thể sẽ lớn.

Do đó, đối với một dung dịch đã cho, người ta thường khống chế nhiệt độ kết tinh sao cho quan hệ giữa v_{tm} và v_{ptm} thích hợp để tạo ra các cụm tinh thể có kích thước tương ứng với hạt keo (10^{-7} - 10^{-9}m).

Khác với các quá trình kết tinh để tạo ra các vật liệu rắn, các tinh thể nhỏ dần dần sẽ tụ hợp với nhau thành một khối rắn, ở đây, cần phải khống chế thời gian, và các yếu tố khác,... để "dừng" lại quá trình kết tinh ứng với các tiểu phân rắn có kích thước mong muốn.

- *Ngưng tụ do phản ứng hoá học*:

Dựa trên các phản ứng tạo ra các chất khó hoà tan:

Ví dụ 1: Phản ứng:

$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

Nếu dư KI thì keo có cấu tạo như sau:

$$\left[(AgI)_m.nI^-.(n-x)K^+\right]^{x-} xK^+$$

Ví dụ 2:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$$

$$\left[S_n.mHS^-.(m-x)H^+\right]^{x-} xH^+$$

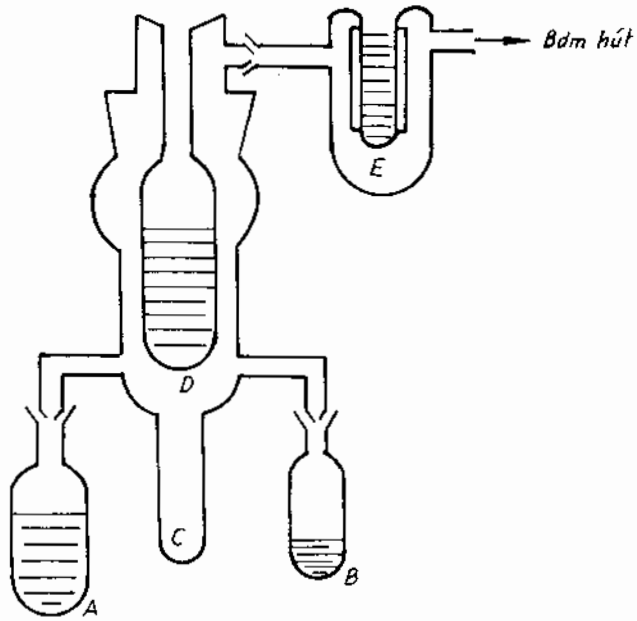
Ví dụ 3:

$$FeCl_3 + 3\,H_2O = Fe(OH)_3 + 3\,HCl$$

$$\left[Fe(OH)_3{}_n.mFe^{3+}.(3m-x)Cl^-\right]^{x+} xCl^-$$

- *Phương pháp ngưng tụ hơi*

Trong phương pháp này, người ta dùng một dụng cụ như ở hình 13-2.



Hình 13-2. Sơ đồ dụng cụ điều chế keo bằng phương pháp ngưng tụ hơi.

Chất bị phân tán được chứa trong bình B, dung môi trong bình A. Dụng cụ được hút chân không qua một bình làm lạnh bằng nitơ lỏng (E). Sau đó, nitơ lỏng được cho vào bình D. Bình A và B được gia nhiệt. Hơi của dung môi và pha phân tán bay lên gặp lạnh ngưng tụ ở bề mặt ngoài bình D. Thành phần của hơi ngưng tụ được khống chế bởi nhiệt độ của A và B. Sau khi ngừng làm lạnh (lấy hết nitơ lỏng trong bình D), khối ngưng tụ tan ra chảy xuống bình C dưới dạng một dung dịch keo lỏng. Phương pháp này cho phép điều chế các sol hữu cơ - kim loại, nước - kim loại (Na, K, Hg,...) có độ sạch cao nhất.

- ***Phương pháp thay thế dung môi***

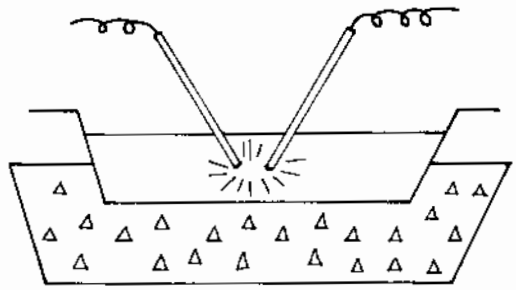
Nội dung của phương pháp này là ở chỗ: thêm vào một dung dịch thực một thể tích tương đối lớn của một chất lỏng khác, chất lỏng này là dung môi khó tan đối với chất tan và không tan lẫn với dung môi của dung dịch trên. Nhờ đó, hình thành một dung dịch quá bão hoà của chất tan trong dung môi mới, chất tan bắt đầu ngưng tụ (kết tinh) thành các hạt keo. Phương pháp này cho phép điều chế các dung dịch keo của lưu huỳnh, xelen, phospho,...

(ii). Phương pháp phân tán

- *Phương pháp cơ học*

Người ta dùng các máy nghiền keo đặc biệt để nghiền các vật liệu rắn nhỏ đến kích thước các hạt keo. Để nâng cao hiệu quả nghiền nhỏ, nguyên liệu được sử dụng không ở dạng khô mà là dạng huyền phù thô. Đồng thời, để giảm độ cứng của vật liệu, để tạo độ bền của hệ keo người ta thêm vào các chất giảm độ cứng (NaCl, NaOH, Na_2CO_3,...) và chất ổn định. Phương pháp này được sử dụng để điều chế bột màu cao cấp, vật liệu kết dính, mỡ bôi trơn,...

- *Phương pháp sử dụng năng lượng điện*



Hình 13-3. Điều chế sol bằng phương pháp phóng điện.

Thực hiện phóng điện qua hai điện cực được làm bằng chất phân tán, nhúng trong môi trường phân tán (hình 13-3). Nếu môi trường phân tán là nước thì người ta dùng biện pháp phóng điện hồ quang tần số thấp để nhận được các sol của các kim loại khác nhau. Ví dụ, điều chế sol vàng (Au) trong môi trường axit hoá. Trong đó vàng kim loại bay hơi từ bề mặt điện cực ở dạng các nguyên tử Au riêng rẽ, sau đó ngưng tụ thành các hạt keo vàng $(Au)_m$. Trên bề mặt các nhân keo đó hình thành các axit $HAuCl_4$, phân ly thành H^+ và $AuCl_4^-$. Ion $AuCl_4^-$ cố định ở bề mặt nhân, H^+ nằm trong lớp hấp phụ của mixen. Kết quả nhận được các hạt keo có cấu tạo như sau:

$$\left[(Au)_m.nAuCl_4^-.(n-x)H^+\right]^{x-} xH^+$$

- *Phương pháp phân tán hoá học hay phương pháp pepti hoá* *

Thêm vào một kết tủa còn xốp và mới, một chất pepti hoá thích hợp (thường là các chất điện ly). Kết tủa sẽ chuyển vào trạng thái keo (sol). Phương pháp này có thể áp dụng cho các sản phẩm vừa mới keo tụ. Vì lúc đó, các tinh thể nhỏ chưa kịp tiếp tục kết tinh thành tinh thể lớn.

Ví dụ: Pepti hoá kết tủa hydroxyt sắt vừa mới hình thành bằng $FeCl_3$:

$$nFe(OH)_3 + nFeCl_3 + nH_2O = \left[Fe(OH)_3{}_n.nFeO^+.(n-x)Cl^-\right]^{x+}.xCl^- + 2nHCl$$

- *Phương pháp phân tán bằng siêu âm*

Phương pháp này được thực hiện trong môi trường sóng siêu âm có tần số 10^5 - 10^6 Hz. Đây là phương pháp được áp dụng khá rộng rãi trong việc điều chế các huyền phù và nhũ tương khác nhau.

(iii). Làm sạch các hệ keo

- ***Thẩm tích thường***

Dung dịch keo sau khi điều chế luôn chứa các chất điện ly lạ, làm sai khác các tính chất của dung dịch keo. Vì thế, người ta phải tách bỏ các chất điện ly lạ có trong sol. Quá trình tách bỏ chất điện ly được gọi là *thẩm tích*. Dụng cụ tương ứng được gọi là *bình thẩm tích*.

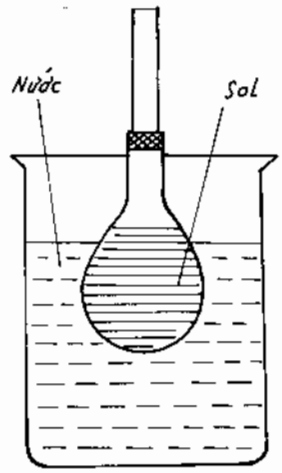
Sự thẩm tích dựa trên cơ sở tốc độ khuếch tán khác nhau của các ion và của các hạt keo qua màng bán thấm.

Màng bán thấm được điều chế từ colodion, xenlophan, giấy da cừu, vật liệu sứ xốp, các màng thực vật,...

Sơ đồ bình thẩm tích đơn giản nhất như trên hình 13-4. Túi đựng sol được làm bằng màng bán thấm (ví dụ, bằng colodion) đựng dung dịch keo cần xử lý, được nhúng vào một cốc nước tinh khiết (nước được thay đổi liên tục hoặc gián đoạn, tuỳ điều kiện). Các phân tử và ion chuyển qua màng bán thấm dễ dàng, các hạt keo bị giữ lại. Khi túi đựng sol nhúng vào nước thì các ion chất điện ly khuếch tán từ sol đến nước, còn các phân tử nước thì từ nước vào sol. Do đó, sol được làm sạch khỏi chất điện ly. Tuy nhiên, nếu thẩm tích quá lâu thì không những chất điện ly bị loại bỏ mà cả các chất ổn định keo cũng mất dần.

---

* Pepti hoá (peptization): hiện tượng chuyển các sản phẩm keo tụ thành sol.

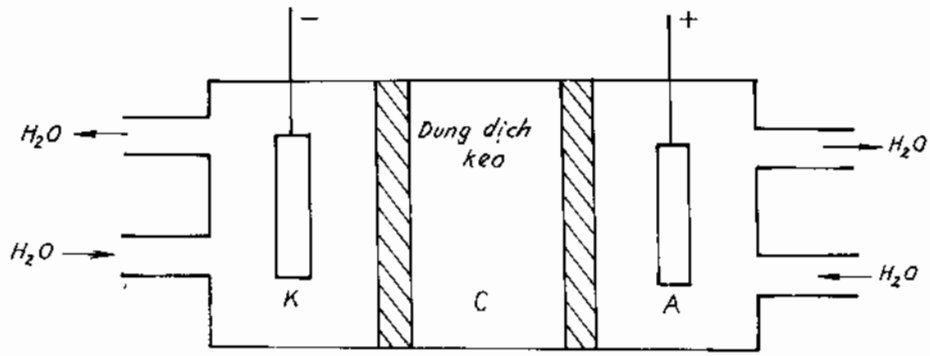


Hình 13-4. Sơ đồ bình thẩm tích.

Nhược điểm của phương pháp này là lâu (một vài ngày đến một vài tuần) và tốn nhiều nước cất.

- *Điện thẩm tích*

Để tăng tốc độ khuếch tán ion từ sol vào nước, người ta kết hợp sự thẩm tích thường và điện phân. Phương pháp đó được gọi là *điện thẩm tích*. Dụng cụ tương ứng được gọi là *bình điện thẩm tích* (hình 13-5).



Hình 13-5. Sơ đồ bình điện thẩm tích.

Bình có cấu tạo hình hộp được ngăn bởi hai màng bán thấm chia thành ba ngăn riêng biệt. Dung dịch keo cần làm sạch đựng ở ngăn giữa C, hai ngăn khác K - ngăn catot, và A - ngăn anot, trong đó các điện cực (anot và catot của nguồn điện) được nhúng trong nước cất sạch (dòng nước chảy vào và ra liên tục). Dưới tác dụng của điện trường các cation chuyển về catot, anion chuyển về

anot, hoặc phóng điện hoặc không và đều bị nước cuốn đi. Sự làm sạch keo bằng phương pháp này chỉ đòi hỏi một vài giờ.

Trong kỹ thuật, điện thẩm tích được ứng dụng để làm sạch các keo, gelatin, chất màu và nhiều chất khác.

Ngoài phương pháp thẩm tích, người ta còn làm sạch hệ keo bằng phương pháp siêu lọc, qua màng lọc có kích thước nhỏ hơn kích thước hạt keo.

13.2. CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN CỦA DUNG DỊCH KEO

Dung dịch keo có nhiều đặc điểm khác với dung dịch thực. Sự khác nhau đó thể hiện ở những tính chất sau:

13.2.1. Tính chất động học - phân tử của dung dịch keo

(i). Sự khuếch tán và chuyển động Brown

Tốc độ chuyển động của các hạt keo trong sol ở trạng thái bền vững nhỏ hơn nhiều so với tốc độ chuyển động của các phân tử và ion trong dung dịch thực. Điều đó được thể hiện rõ trong phương trình của *Einstein*:

$$\mathbf{D = \frac{R.T}{6\pi.r.\eta.N_A}}, \qquad (13\text{-}2)$$

trong đó: D: hệ số khuếch tán;

r: bán kính hạt cầu;

η: độ nhớt dung môi;

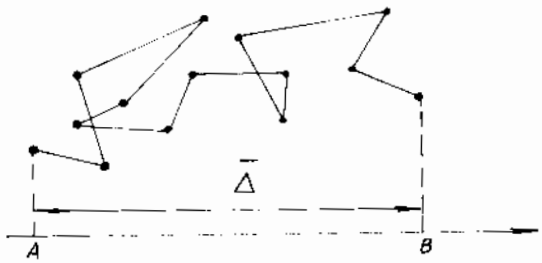
R: hằng số khí;

T: nhiệt độ K.

Vì bán kính của hạt keo lớn hơn bán kính của phân tử và ion cỡ 100 lần, do đó hệ số khuếch tán D của hạt keo cũng nhỏ hơn cỡ khoảng 100 lần so với D của phân tử và ion trong dung dịch thực. Các hạt keo chịu những va đập của các phân tử dung môi do chuyển động nhiệt theo các hướng khác nhau và bởi các lực khác nhau, do đó, chúng có chuyển động *Brown* (chuyển động không có hướng xác định). Hạt có kích thước càng lớn thì quãng chuyển dịch của nó càng nhỏ khi bị các tác động của các phân tử dung môi, và ngược lại. Các hạt có kích thước cỡ khoảng

3.10^{-6} - 4.10^{-6} m không dịch chuyển dưới tác động va đập các phân tử dung môi, vì mọi tác động lên hạt là cân bằng theo các hướng.

Trong dung dịch các hạt keo thực hiện các chuyển động tịnh tiến giữa các lần va chạm (hình 13-6). Khoảng cách chuyển dịch do hạt keo thực hiện theo một hướng đã cho và sau một thời gian t được gọi là quãng chuyển dịch trung bình, ký hiệu $\overline{\Delta}$.



Hình 13-6. Sơ đồ chuyển động *Brown* của hạt keo.

Giữa $\overline{\Delta}$ và D có mối liên hệ được xác định theo phương trình *Einstein*:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2D}.t \qquad (13\text{-}3)$$

Nghĩa là, quãng chuyển dịch trung bình của hạt keo tỷ lệ với hệ số khuếch tán D và thời gian t.

(ii). Độ nhớt của dung dịch keo

Sự phụ thuộc của độ nhớt η của dung dịch keo với nồng độ thể tích của pha phân tán được diễn tả bởi phương trình:

$$\eta = \eta_o.(1 + A.y + B.y^2), \qquad (13\text{-}4)$$

trong đó: η_o: độ nhớt của dung môi;

A và B: các hằng số. Giá trị của A và B phụ thuộc vào hình dáng của các hạt keo;

y: phần thể tích pha phân tán (nồng độ thể tích).

Các giá trị của A và B được tính như sau:

$$A = 2,23 + 0,27.\frac{a}{b} \qquad (13\text{-}5)$$

$$B = 12,45 + 1,45.\frac{a}{b} + 0,2.\left(\frac{a}{b}\right)^2 \qquad (13\text{-}6)$$

trong đó: a: độ dài của hạt keo;

b: độ dày của hạt keo.

Đối với hạt hình cầu, $\frac{a}{b} = 1$, do đó:

$A = 2,5 \qquad B = 14,1$

Nên (13-5) trở thành:

$$\eta = \eta_o.(1 + 2,5.y + 14,1.y^2) \qquad (13\text{-}7)$$

Nếu hạt keo hình cầu bị bao bọc bởi một "vỏ solvat" với độ dày δ thì y được xác định bởi phương trình:

$$y = \frac{4}{3}.\pi.r^3.n.\left(1 + \frac{3\delta}{r}\right), \qquad (13\text{-}8)$$

trong đó, n: số hạt keo trong một đơn vị thể tích dung dịch;

r: bán kính của hạt keo.

Khi không có sự solvat hoá thì:

$$y = \frac{4}{3}.\pi.r^3.n$$

Như vậy, sự sai khác của η so với (13-7) là do hạt không phải là hình cầu, $\frac{a}{b} \neq 1$ và do có độ dày vỏ solvat δ.

Nếu bỏ qua sự solvat hoá, xác định thực nghiệm độ nhớt η ứng với các y khác nhau, có thể tính được A và B theo (13-4), và do đó xác định được tỷ số $\frac{a}{b}$. Ví dụ, nhờ đo độ nhớt của dung dịch keo V_2O_5 mà người ta xác định được rằng, hạt keo V_2O_5 có dạng hình que. Nếu tỷ số $\frac{a}{b}$ đã biết, giả sử $\frac{a}{b} = 1$ (hạt cầu) thì căn cứ vào η xác định bằng thực nghiệm và η tính theo (13-7) người ta có thể tính được độ dày δ của lớp vỏ solvat của hạt keo.

(iii). Sự sa lắng của hệ keo

Các hạt keo trong dung dịch ngoài sự chuyển động nhiệt Brown còn chịu tác động của trọng lực. Các hạt keo nhỏ chịu lực hấp dẫn yếu nên rất bền vững, không bị sa lắng. Các hạt keo có kích thước lớn có thể bị lực hấp dẫn kéo xuống tách ra khỏi môi trường phân tán, nghĩa là, bị sa lắng.

- *Tốc độ sa lắng*

Nếu hạt keo có thể tích V, khối lượng riêng ρ, phân tán trong chất lỏng có khối lượng riêng ρ_o, thì hạt keo bị một lực hấp dẫn tác dụng:

$$P = V.(\rho - \rho_o).g \qquad (13\text{-}9)$$

trong đó: g: gia tốc trọng trường;

Khi sa lắng với tốc độ u, hạt keo chịu một lực ma sát f_{ms}. Theo *Stokes* thì:

$$f_{ms} = B.u \qquad (13\text{-}10)$$

với: $B = 6.\pi.r.\eta$,

trong đó, r: bán kính hạt keo;

η: độ nhớt dung dịch.

Khi hạt keo đạt đến trạng thái chuyển động đều:

$$f_{ms} = P$$

Thì từ (13-9) và (13-10), ta có:

$$u = \frac{V.(\rho - \rho_o).g}{B} \qquad (13\text{-}11)$$

Nếu hạt hình cầu:

$$V = \frac{4}{3}.\pi.r^3$$

Do đó:

$$u = \frac{2.(\rho - \rho_o).g}{9.\eta}.r^2 \qquad (13\text{-}12)$$

(13-11) là tốc độ sa lắng của *một hạt keo* theo phương thẳng đứng từ trên xuống dưới.

Nếu xét một tiết diện S = 1, vuông góc với phương thẳng đứng, thì sau một đơn vị thời gian, một thể tích keo sa lắng qua tiết diện đó là V = S.u = u. Nếu nồng độ keo là C, thì lượng hạt keo trong thể tích u đó là: u.C.

u.C chính là lượng keo đã sa lắng qua một đơn vị diện tích sau một đơn vị thời gian và được gọi là dòng sa lắng v_{sl}.

Từ (13-11), ta có:

$$v_{sl} = u.C = \frac{V(d - d_o)g}{B} \qquad (13\text{-}13)$$

- *Độ bền của hệ keo:*

Hệ keo có bền vững được hay không phụ thuộc vào hai yếu tố tác động ngược chiều nhau: sa lắng luôn muốn kéo các hạt keo xuống phía dưới, khuếch tán luôn có khuynh hướng san bằng nồng độ.

Tuỳ thuộc vào tốc độ khuếch tán (v_{kt}) và tốc độ sa lắng (v_{sl}) mà:

- Hệ keo bị sa lắng khi: $v_{sl} > v_{kt}$
- Hệ keo cân bằng: $v_{sl} = v_{kt}$
- Hệ keo bền vững: $v_{sl} < v_{kt}$

Theo định luật *Fick I* (mục 8.1.1, công thức 8.2) ta có:

$$v_{kt} = -D.\frac{dC}{dx} \qquad (8\text{-}2)$$

Khi hệ keo ở trạng thái cân bằng $v_{sl} = v_{kt}$ thì từ (8-2) và (13-13) ta có:

$$\frac{V.(\rho - \rho_o).g}{B}.C = -D.\frac{dC}{dx}$$

hoặc:

$$\frac{dC}{C} = -\frac{V.(\rho - \rho_o).g}{B.D}.dx$$

Tích phân phương trình trên với điều kiện:

- tại h nồng độ hạt keo là C;
- tại h = 0 nồng độ hạt keo là C_o.

Ta có:

$$\ln \frac{C}{C_o} = -\frac{V.(\rho - \rho_o).g}{B.d}.h$$

Vì $V.(d - d_o) = m$: khối lượng hạt keo

$$D = \frac{R.T}{6\pi.r.\eta.N_A} \qquad (13\text{-}2)$$

Hoặc: $D = \frac{k.T}{B}$ (vì $k = \frac{R}{N_A}$, $B = 6.\pi.r.\eta$)

Do đó: $\ln \frac{C}{C_o} = -\frac{m.g.h}{k.T}$

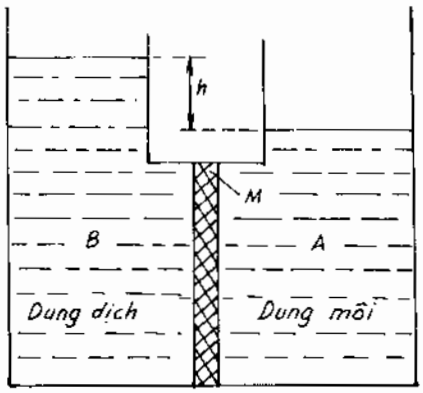
Hoặc: $C = C_o.e^{-\frac{m.g.h}{k.T}}$ (13-14)

(13-14) là phương trình phân bố hạt theo độ cao (phương trình *Laplace - Perrin*).

C_o là nồng độ hạt keo ở h = 0, ở đáy hệ. Từ phương trình (13-14) có thể nhận thấy rằng, càng lên cao nồng độ của hạt keo càng giảm; muốn hệ phân bố đồng đều thì cần giảm khối lượng m của hạt nghĩa là tăng độ phân tán của hạt.

(iv). Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo

Nhắc lại hiện tượng thẩm thấu: người ta quan sát hiện tượng thẩm thấu xảy ra khi dung môi và dung dịch (hoặc hai dung dịch có nồng độ khác nhau) được ngăn cách bởi một màng bán thấm M. Màng này cho phép dung môi chuyển qua, ngăn các phân tử hoặc ion chất tan.



Hình 13-7. Sơ đồ thẩm thấu:

M: màng bán thấm; A: dung môi; B: dung dịch.

Theo quy tắc san bằng nồng độ, các phân tử dung môi sẽ chuyển từ dung môi (hoặc dung dịch có nồng độ loãng hơn) qua màng ngăn sang phía dung dịch (hoặc dung dịch đặc hơn). Kết quả là lượng dung môi ở A giảm đi, lượng dung dịch ở B tăng lên (nồng độ dung dịch giảm). Hiện tượng đó được gọi là *sự thẩm thấu*. Quá trình thẩm thấu dừng lại khi đạt đến một áp suất cân bằng nhất định. Trên hình 13-7 diễn tả sơ đồ thẩm thấu, cột nước h tương ứng với *áp suất thẩm thấu* của chất tan trong dung dịch.

Áp suất thẩm thấu của một dung dịch loãng tuân theo mọi định luật khí lý tưởng, do đó *Van't Hoff* đã định nghĩa: "*áp suất thẩm thấu của một dung dịch như là áp suất được tạo ra bởi chất tan ở trạng thái khí lý tưởng chiếm một thể tích bằng thể tích của dung dịch tại một nhiệt độ đã cho*" (định luật *Van't Hoff*).

Theo phương trình khí lý tưởng *Clapeyron* ta có:

$$\Pi = \mathbf{C.R.T}, \qquad (13\text{-}15)$$

trong đó: Π: áp suất thẩm thấu;

C: nồng độ chất tan;

R: hằng số khí;

T: nhiệt độ K.

- *Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo*

Trong phương trình (13-15), C là nồng độ chất tan, nếu biểu diễn bằng mol/l thì $C = \frac{n'}{N_A}$, với n' là số hạt keo trong 1 lít, N_A: số *Avogadro*, thì:

$$\Pi = \frac{n'}{N_A}.R.T$$

Hoặc: $\Pi = n'.k.T \qquad (13\text{-}16)$

Từ (13-16) có thể nhận thấy rằng:

Áp suất thẩm thấu của hệ keo nhỏ hơn áp suất thẩm thấu của dung dịch thực vì số hạt n' của hệ keo nhỏ hơn rất nhiều so với dung dịch thực.

Ví dụ: áp suất thẩm thấu của dung dịch (muối) NaCl 3%, của albumin 3% (phân tử lượng 65.000) và một huyền phù keo 30 g/l, hạt rắn có khối lượng 10^{-9}g, có áp suất thẩm thấu tương ứng là 25,4 bar; 0,01 bar và 10^{-12} bar.

Vì hệ keo không bền vững nhiệt động nên nồng độ của hạt keo bị giảm theo thời gian. Do đó áp suất thẩm thấu cũng giảm theo thời gian.

Cần lưu ý rằng, nếu keo không được làm sạch cẩn thận, trong hệ còn có một lượng, dù nhỏ, chất điện ly lạ, cũng sẽ làm thay đổi đáng kể giá trị áp suất thẩm thấu Π của hệ keo.

13.2.2. Tính chất quang học của dung dịch keo

- *Sự tán xạ ánh sáng*

Sự tán xạ ánh sáng của một hệ keo là do sự phản xạ, khúc xạ, nhiễu xạ và huỳnh quang ánh sáng của hạt keo.

Thừa nhận rằng, ánh sáng nhìn thấy gồm 7 vạch quang phổ: đỏ có bước sóng λ = 6495Å, da cam (λ = 6065,5 Å), vàng (λ = 5624,5 Å), xanh lá cây (λ = 5227,5 Å), xanh da trời (lam) (λ = 4678 Å), xanh (λ = 4546,8 Å) và tím (λ = 4282,4 Å). Cường độ tương đối giữa chúng:

$$I_{đỏ} : I_{cam} : I_{vàng} : I_{lục} : I_{lam} : I_{xanh} : I_{tím} = 8 : 1 : 3 : 8 : 3 : 4 : 12$$

Nếu ánh sáng phản xạ từ các hạt, thì trong ánh sáng phản xạ đó có các vạch phổ (ánh sáng đơn sắc) có cùng cường độ sáng tương đối như ánh sáng tới. Sự tán xạ do phản xạ này gây nên sự *đục mờ* của hệ keo.

Nếu ánh sáng bị nhiễu xạ bởi các hạt, nghĩa là ánh sáng bị uốn cong khi vòng qua hạt, gây ra tán xạ theo các hướng khác nhau, thì trong ánh sáng tán xạ cũng có các ánh sáng đơn sắc như của tia tới nhưng với cường độ tương đối (tỷ lệ cường độ giữa các vạch phổ) bị biến đổi. Cụ thể là: cường độ của vạch có bước sóng ngắn hơn sẽ mạnh hơn so với ánh sáng tới. Vì thế ánh sáng tán xạ của hệ keo có màu xanh da trời nhạt, ánh sáng truyền qua có màu đỏ nhạt. Hiện tượng tán xạ như thế được gọi là sự *ánh quang* (opalescence)[*].

Cùng với sự nhiễu xạ còn kèm theo các hiệu ứng ánh sáng khác, cụ thể, các hạt hấp thụ ánh sáng. Sự hấp thụ chọn lọc các tia đơn sắc sẽ làm cho màu của ánh sáng phản xạ và ánh sáng truyền qua sẽ khác nhau. Nếu các hạt keo dưới tác dụng của ánh sáng bị kích thích chuyển đến một trạng thái năng lượng cao hơn, khi chuyển về trạng thái cũ sẽ phát ra một ánh sáng có độ dài sóng khác. Hiện tượng đó gọi là *huỳnh quang*. Trong trường hợp này, ánh sáng tán xạ có tỷ số cường độ các đơn sắc thay đổi và các vạch phổ khác so với ánh sáng sóng tới.

[*] Thuật ngữ opalescence trong từ điển khoa học và kỹ thuật Anh Việt, Nhà xuất bản KHKT 1996 được dịch là: màu sữa, màu trắng đục, ánh opan.

Trong thực tế, các hiện tượng ánh sáng kể trên luôn luôn xuất hiện đồng thời. Tuy nhiên, tuỳ điều kiện cụ thể mà một hiệu ứng này trội hơn các hiệu ứng khác.

Sự *phản xạ* ánh sáng xảy ra trong trường hợp *kích thước của hạt keo lớn hơn nhiều so với bước sóng λ của ánh sáng tới*. Trong các hệ: huyền phù thô, nhũ tương, sương mù, bụi trong không khí... các hạt keo đều phản xạ ánh sáng. Do tác động nhiệt, các hạt keo chuyển động *Brown* nên ánh sáng phản xạ được lan truyền đồng đều khắp mọi hướng, tạo ra ánh sáng tán xạ.

Nếu *kích thước của hạt keo nhỏ hơn độ dài λ* của bước sóng ánh sáng tới thì ánh sáng bị *nhiễu xạ*. Các hạt keo có kích thước cỡ 10^{-9} đến 10^{-7}m (10 - 1000 Å) thoả mãn điều kiện nhiễu xạ. Do đó ánh sáng tán xạ của các hệ keo chủ yếu là do nhiễu xạ bởi các hạt keo.

- ***Phương trình Rayleigh***

Mỗi một hệ keo dù ít hay nhiều đều có tính chất ánh quang (nhiễu xạ tạo hiệu ứng opalescence). Nếu hạt keo hình cầu, không dẫn điện, phân tán trong dung dịch loãng thì sự phụ thuộc của cường độ ánh sáng nhiễu xạ - tán xạ đo các hạt keo vào độ dài sóng và tính chất của dung dịch keo được mô tả bởi phương trình *Rayleigh*.

$$I = 24\pi^3 . I_o . \frac{n' . V^2}{\lambda^4 . x^2} . \frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} . \sin\alpha \ , \qquad (13\text{-}17)$$

trong đó: I: cường độ ánh sáng tán xạ;

I_o: cường độ ánh sáng tới;

n': số hạt keo trong một đơn vị thể tích sol;

V: thể tích của một hạt keo;

λ: bước sóng của ánh sáng tới;

x: khoảng cách từ hạt keo đến nguồn nhận;

n: chỉ số khúc xạ của pha phân tán;

n_o: chỉ số khúc xạ của môi trường phân tán ;

α: góc giữa hướng của ánh sáng tới và ánh sáng tán xạ.

Phương trình (13-17) cho phép rút ra các kết luận sau đây:

1. Đối với hai dung dịch của cùng một chất tan có nồng độ khối lượng như nhau, nhưng độ phân tán khác nhau (trong các điều kiện như nhau) thì phương trình (13-17) có thể viết dưới dạng:

$$I_1 = K.n'_1.V_1^2$$

$$I_2 = K.n'_2.V_2^2$$

Do đó:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n'_1}{n'_2}.\frac{V_1^2}{V_2^2}$$

Vì theo giả thiết hai dung dịch có nồng độ khối lượng chất tan như nhau, nên:

$$n'_1.\frac{4}{3}.\pi.r_1^3.\rho = n'_2.\frac{4}{3}.\pi.r_2^3.\rho$$

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

với ρ: khối lượng riêng

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}.\left(\frac{\frac{4}{3}.\pi.r_1^3}{\frac{4}{3}.\pi.r_2^3}\right)^2 = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{\mathcal{D}_2^3}{\mathcal{D}_1^3}$$

($\mathcal{D}$: độ phân tán, $\mathcal{D} = \frac{1}{d}$, xem (13-1))

Biểu thức đó chứng tỏ rằng, cường độ của ánh sáng tán xạ do nhiễu xạ bởi hạt keo tỷ lệ bậc 3 với bán kính của hạt (tỷ lệ nghịch bậc 3 với độ phân tán).

Như vậy, bán kính hạt keo càng lớn, độ phân tán càng nhỏ thì cường độ ánh sáng tán xạ càng lớn, nghĩa là, hiệu ứng ánh quang (opalescence) của dung dịch keo càng mạnh. Điều đó chỉ đúng trong giới hạn kích thước hạt keo vẫn nhỏ hơn bước sóng ánh sáng. Phương trình *Rayleigh* không áp dụng cho dung dịch thực. Hiệu ứng ánh quang của dung dịch thực cực kỳ yếu.

2. Độ dài sóng ánh sáng càng nhỏ chiếu vào dung dịch keo thì mức độ tán xạ càng lớn. Vì thế các dung dịch keo có ánh sáng tán xạ màu xanh lam nhạt, ánh sáng truyền qua màu đỏ nhạt. Vì nguyên nhân đó, bầu trời luôn có màu xanh lam, còn lúc hoàng hôn và rạng đông ánh sáng có màu đỏ.

3. Hiệu số chỉ số khúc xạ của môi trường phân tán và pha phân tán càng nhỏ, thì cường độ ánh sáng tán xạ càng yếu. Về lý thuyết, cường độ tán xạ của các khí và lỏng tinh khiết bằng không, bởi vì $n - n_o = 0$. Nhưng trong thực tế lại không như thế. Thực vậy, màu xanh của bầu trời gây ra

bởi sự tán xạ ánh sáng không phải do bụi có trong không khí mà chủ yếu là do chính bản thân không khí. Trong bất kỳ một hệ khí hoặc lỏng tinh khiết nào vẫn luôn luôn có hiện tượng "thăng giáng" nghĩa là, có sự sai lệch mật độ tức thời của hệ dẫn đến sự sai lệch về chỉ số khúc xạ, do đó, tạo ra sự tán xạ ánh sáng. Số "hạt" (tập hợp các nguyên tử, phân tử được tạo ra do hiện tượng thăng giáng) rất nhỏ, do đó, cường độ tán xạ của các hệ khí và lỏng tinh khiết cũng rất nhỏ.

Công thức *Rayleigh* chỉ áp dụng cho các hệ keo có kích thước hạt từ $10^{-9} - 10^{-7}$ m. Đối với các sol có hạt từ $10^{-7} - 1{,}5.10^{-7}$ m cường độ tán xạ bằng: $I = \frac{K}{\lambda^5}$, đối với hạt từ $1{,}5.10^{-7} - 2{,}5.10^{-7}$ m, $I = \frac{K}{\lambda^2}$ (K = const, λ: bước sóng ánh sáng tới).

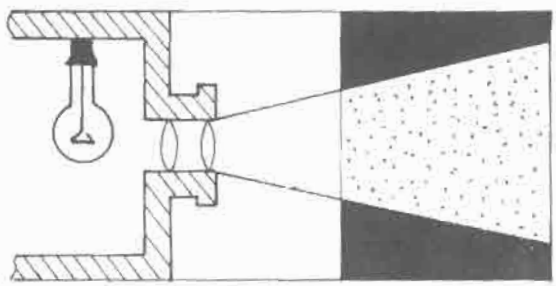
Đối với các hạt lớn hơn ($> 2{,}5.10^{-7}$m) sự tán xạ chỉ do phản xạ (không phải nhiễu xạ), vì thế cường độ ánh sáng tán xạ không phụ thuộc vào độ dài sóng (bước sóng) và hiện tượng ánh quang chuyển sang hiện tượng đục mờ.

Hiện tượng ánh quang của dung dịch keo không thể phân biệt được với hiện tượng huỳnh quang của dung dịch thực bằng vẻ bên ngoài.

Hiện tượng huỳnh quang của dung dịch thực được tạo ra do kích thích hệ bằng các ánh sáng vùng sóng ngắn, nên nếu chiếu ánh sáng đó vào hệ thì hiện tượng huỳnh quang biến mất, còn hiện tượng ánh quang thì không xảy ra (vì dung dịch thực).

Đối với dung dịch keo người ta có thể kiểm tra sự ánh quang bằng *hiệu ứng Faraday-Tyndall* :

Nếu chiếu một chùm ánh sáng qua dung dịch keo, thì chúng ta quan sát được từ phía bên cạnh trên một nền đen một hình nón sáng phản quang do hiệu ứng ánh quang của các hạt keo tạo ra (hình 13-8).



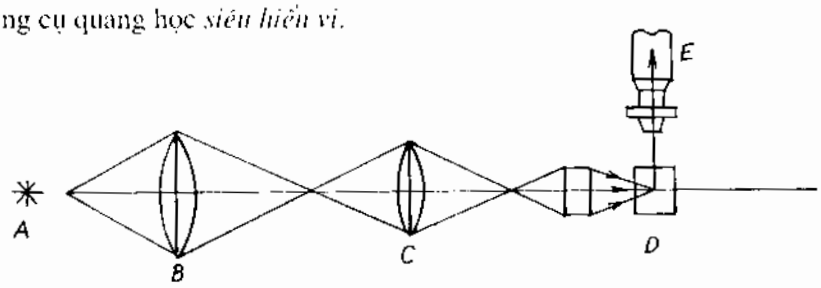
Hình 13-8. Sơ đồ minh hoạ hiệu ứng *Faraday - Tyndall.*

Hiện tượng đó được *Faraday* quan sát đầu tiên năm 1857 đối với sol vàng, sau đó được *Tyndall* tiếp tục nghiên cứu trên nhiều hệ keo khác. Do đó, sự tạo thành nón sáng phản quang ở trên được gọi là hiệu ứng *Faraday-Tyndall* hoặc hình nón *Faraday-Tyndall*. Đối với dung dịch thực thì hiệu ứng này không xuất hiện, nên nó là một phương pháp để xác định, nhận dạng các hệ keo.

Có thể thấy hiệu ứng *Faraday-Tyndall* trong thực tế như: ánh đèn pha chiếu trong bầu trời ban đêm nhiều sương mù, tia nắng lọt khe nhỏ đi qua một gian phòng tối,...

- *Kính siêu hiển vi để nghiên cứu hệ keo*

Vì kích thước của hạt keo nhỏ hơn độ dài bước sóng ánh sáng nhìn thấy, do đó không thể quan sát nó bằng kính hiển vi thường. Tuy nhiên, mỗi một hạt keo đều nhiễu xạ ánh sáng chiếu vào nó, do đó, nhờ vào ánh sáng nhiễu xạ chúng ta có thể nhìn rõ các hạt keo. Đó là nguyên tắc hoạt động của dụng cụ quang học *siêu hiển vi*.



Hình 13-9. Sơ đồ dụng cụ siêu hiển vi.

A: nguồn chiếu áng; B, C: thấu kính;

D: dung dịch keo; E: ống nhìn.

Kính siêu hiển vi khác với kính hiển vi thường chủ yếu là phương pháp chiếu sáng vật thể. Trong kính hiển vi thường ánh sáng từ nguồn sáng được chiếu qua vật thể rồi đến mắt người quan sát theo phương truyền qua, còn trong kính siêu hiển vi ánh sáng được chiếu ngang bên cạnh vật thể, như trên sơ đồ 13-9.

Chiếu một nguồn sáng có cường độ mạnh (vì cường độ ánh sáng tới càng mạnh thì cường độ ánh sáng tán xạ (nhiễu xạ) càng mạnh). Quan sát các hạt keo nhiễu xạ ánh sáng bằng ống nhìn E. Dung dịch keo được pha loãng đến mức, các vòng nhiễu xạ tạo ra xung quanh mỗi một hạt không bị xen phủ lẫn nhau và không lấn vào độ sáng của nền. Trong điều kiện như thế, các hạt keo có dạng hình cầu được nhìn thấy rất rõ như các "ngôi sao" không lấp lánh, chúng chuyển động *Brown* như các phân tử. Nếu các hạt không có dạng hình cầu (ví dụ, dạng hình dũa) thì ánh sáng nhiễu xạ của nó làm cho các hạt keo lấp lánh.

Nhờ kính siêu hiển vi, có thể đếm trực tiếp số lượng hạt keo trong một đơn vị thể tích dung dịch. Biết số hạt keo n' trong một đơn vị thể tích dung dịch V, khối lượng tổng cộng của pha phân tán m_o trong dung dịch, có thể tính toán được khối lượng riêng m của từng hạt keo, và sau đó có thể tính bán kính r (nếu hạt hình cầu):

$$m = \frac{4}{3}.\pi.r^3.\rho = \frac{m_o}{n'.V}$$

Hoặc: $$r = \sqrt[3]{\frac{3m_o}{4\pi.\rho.n'.V}},$$

trong đó: V: thể tích dung dịch keo chứa m_o khối lượng pha phân tán;

ρ: khối lượng riêng của pha phân tán.

Tuy nhiên, kính siêu hiển vi không thể xác định dạng cụ thể của các hạt keo: hình đũa, hình tấm, v.v... Phải nhờ "kính" hiển vi điện tử, người ta mới phân biệt được dạng của các hạt keo, vì "kính" hiển vi điện tử cho phép nhìn các hạt cỡ kích thước 10^{-9}m.

13.2.3. Tính chất điện tích của dung dịch keo

Như đã trình bày ở mục cấu tạo của hạt keo (mục 13.1..2), bề mặt hạt keo luôn luôn tích điện. Chính vì thế, hệ keo thể hiện nhiều tính chất rất đặc biệt khi chịu tác động của điện trường ngoài, hoặc của các chất điện ly.

(i). Thế điện động ξ (zeta)

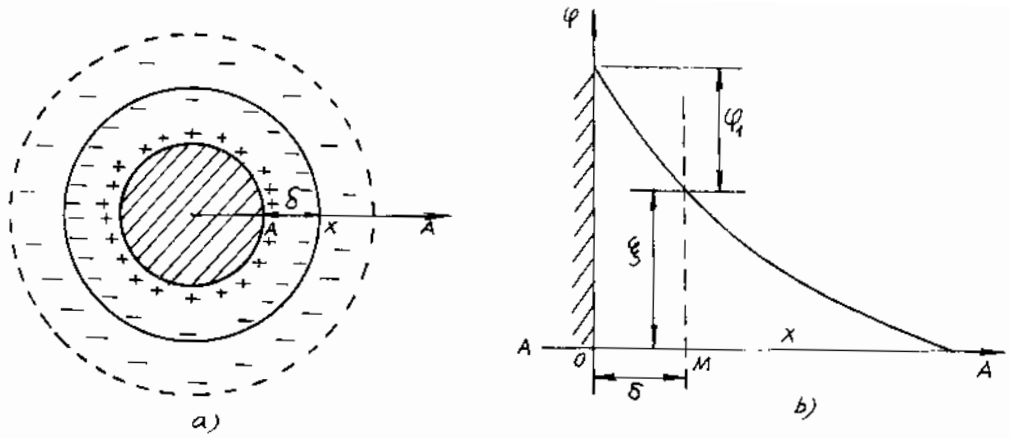
Giả sử chúng ta có một hạt keo có cấu tạo như sau (hình 13-10):

Đối với một hệ keo xác định, độ dày X của lớp khuếch tán càng lớn, thế điện động ξ càng lớn, lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt keo càng lớn, và do đó, độ bền phân tán của hạt keo càng lớn.

Khi lớp khuếch tán bị "ép" lại, nghĩa là X giảm thì ξ giảm, khi X = 0 thì ξ = 0.

Khi hạt keo ở trạng thái ứng với ξ = 0, người ta nói hạt keo ở *trạng thái đẳng điện*. Trong trạng thái đó, lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt keo bằng không, nghĩa là, mất đi một trong các yếu tố quan trọng làm bền hạt keo.

Thế điện động ξ ảnh hưởng mạnh đến sự bền vững của hạt keo cũng như sự chuyển dịch của nó trong các quá trình điện cực.



Hình 13-10. Sơ đồ cấu tạo hạt keo (a).

+: ion tạo thế;

–: ion đối với ion tạo thế;

δ: chiều dày của lớp hấp phụ;

X: chiều dày của lớp khuếch tán;

O – A: trục qua tâm hạt keo.

Mô hình phân bố điện thế của hạt keo (b):

φ: điện thế Nernst: $\varphi = \varphi_1 + \xi$;

φ_1: hiệu điện thế giữa điểm trên bề mặt nhân (0) và điểm trên bề mặt trượt (M);

ξ: hiệu điện thế giữa điểm trên bề mặt trượt (M) và điểm biên giới của lớp khuếch tán (X);

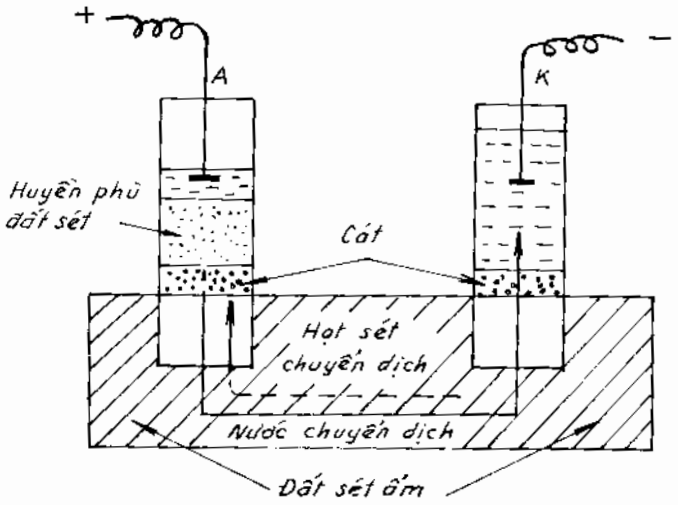
ξ(zeta) được gọi là *thế điện động* của hạt keo.

(ii). Các hiện tượng điện động: điện di và điện thẩm

Năm 1809 nhà bác học Nga *Reyss* tiến hành một thí nghiệm như sau (hình 13-11).

Cắm hai ống nghiệm A và K vào một mẩu đất sét ẩm, phần dưới ống nghiệm được phủ một lớp cát sạch, cả hai ống nghiệm đều chứa nước và có điện cực nối với nguồn điện ngoài (A: anot, K: catot).

Sau khi cho dòng điện chạy qua một thời gian *Reyss* nhận thấy, trong ống anot xuất hiện các hạt đất sét (nước đục), trong ống catot mức nước dâng lên, nhưng nước vẫn trong suốt.



Hình 13-11. Sơ đồ thí nghiệm của *Reyss*.

Như vậy, các hạt đất sét đã chuyển dịch dưới tác dụng của điện trường đến anot, vì bề mặt hạt sét tích điện âm. Hiện tượng chuyển dịch tương đối của pha phân tán đối với môi trường phân tán dưới tác dụng của điện trường ngoài được gọi là hiện tượng *điện di* (hoặc hiệu ứng điện di).

Ở catot, nước dâng lên là do các ion H^+ hydrat hoá (H_3O^+) dưới tác dụng của điện trường chuyển về catot. Do tác dụng của lực ma sát nội mà các ion H_3O^+ đó kéo theo các phân tử nước lân cận cùng chuyển về catot. Hiện tượng chuyển dịch tương đối của môi trường phân tán đối với pha phân tán dưới tác dụng của điện trường ngoài gọi là hiện tượng *điện thẩm* (hiệu ứng điện thẩm). Hiện tượng này tương tự như hiện tượng áp suất thẩm thấu nhưng bản chất và nguyên nhân hoàn toàn khác.

- *Xác định thế điện động ξ của hạt keo bằng hiệu ứng điện di*

Sơ đồ dụng cụ xác định thế ξ bằng điện di như ở hình 13-12. Mỗi một nhánh của ống chữ U có điện cực được nhúng trong dung dịch keo. Dưới tác dụng của điện trường ngoài (dòng điện một chiều) các hạt keo sẽ chuyển về một điện cực, còn các ion đối chuyển về điện cực khác. Lớp hấp phụ luôn bám chặt vào nhân trong quá trình chuyển động của hạt keo, nên điện thế ở bề mặt trượt là ξ. Do đó tốc độ chuyển dịch của hạt v_K tỷ lệ với ξ:

$$v_K = K.\xi ; \qquad (13\text{-}18)$$

trong đó, K là hệ số tỷ lệ được tính theo công thức:

$$K = \frac{U.\varepsilon.\varepsilon_o}{\eta.l}, m.s^{-1}.V^{-1}, \quad (13\text{-}19)$$

trong đó: U: điện áp giữa hai điện cực;

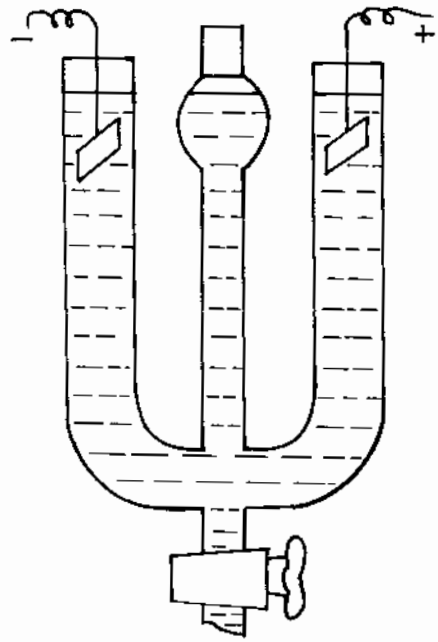
ε: hằng số điện môi của môi trường phân tán;

ε_o: hằng số điện môi chân không:

$$\varepsilon_o = \frac{1}{4\pi.9.10^9}, F.m^{-1};$$

η: độ nhớt dung dịch [$N.s.m^{-2}$];

l: khoảng cách giữa hai điện cực [m].



Hình 13-12. Sơ đồ dụng cụ xác định ξ bằng điện di.

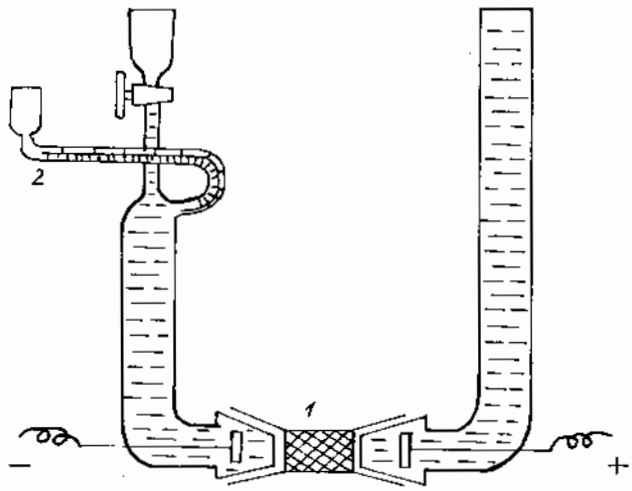
Hệ thức (13-19) được áp dụng cho các hệ keo có kích thước nhân keo lớn hơn nhiều so với độ dày của lớp hấp phụ.

Xác định thực nghiệm tốc độ chuyển động của hạt keo, biết các giá trị U, ε, η và l, có thể tính được thế điện động ξ của hạt keo. Đối với các hệ keo bền, giá trị của ξ dao động trong giới hạn 0,040 - 0,070 V, trong một vài trường hợp ξ đạt đến 0,100 V. Ví dụ, hydrosol (dung môi là nước) của $Fe(OH)_3$ với kích thước hạt keo 10^{-7}m, có ξ = + 0,044V, với kích thước hạt $0,37.10^{-7}$m, ξ = +

0,050V; đối với hydrosol As_2S_3, $\xi = -0,032 \sim -0,09V$, đối với hydrosol vàng với kích thước hạt $0,80.10^{-7}$m, $\xi = -0,032V$, đối với huyền phù sét 10^{-7}m $\xi = -0,049V$,...

Hiệu ứng điện di được ứng dụng trong sản xuất đồ sứ để làm sạch caolanh $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ khỏi các tạp chất. Các hạt cao lanh nhỏ tích điện âm lắng đọng trong thùng chì quay anot, các hạt to hơn và các tạp chất tích điện dương theo nước chảy ra ngoài. Phủ lên các chi tiết khác nhau bằng một lớp caosu được thực hiện bằng kết tủa điện di từ một dung dịch keo latex tích điện âm mà anot là các chi tiết cần che phủ. Điện di còn được ứng dụng trong các nhà máy để làm sạch không khí khỏi các bụi, khói,...

- *Xác định thế điện động ξ của hạt keo bằng hiệu ứng điện thẩm*



Hình 13-13. Sơ đồ dụng cụ đo ξ bằng hiệu ứng điện thẩm.

Sơ đồ dụng cụ xác định điện thế ξ bằng điện thẩm như ở hình 13-13. Phần giữa (1) của ống chữ U được đặt một màng ngăn được làm bằng vật liệu cần nghiên cứu (để đo ξ). Nối hai điện cực bằng dòng điện một chiều chất lỏng chuyển dịch qua màng và dâng lên, được đo ở mao quản 2.

Cũng như trong hiệu ứng điện di, thể tích của chất lỏng chảy qua mao quản sau 1 giây trong hiệu ứng điện thẩm này cũng tỷ lệ với thế ξ, nghĩa là:

$$V = K.\xi, \qquad (a)$$

trong đó: V: thể tích pha lỏng chảy qua mao quản;

K: hệ số tỷ lệ, được tính theo công thức:

$$K = \frac{\varepsilon.\varepsilon_0.I}{\eta.\chi}, \qquad (b)$$

ở đây: I: cường độ dòng điện qua hệ;

η: độ nhớt chất lỏng;

ε: hằng số điện môi của chất lỏng;

ε_0: hằng số điện môi chân không;

χ: độ dẫn điện riêng của chất lỏng.

Như vậy, xác định được thể tích chất lỏng V qua mao quản, biết các giá trị ε, I, η và χ chúng ta có thể tính được thế điện động ξ của vật liệu nghiên cứu.

Lưu ý rằng, tuỳ bản chất vật liệu và chất lỏng mà điện thế ξ âm hoặc dương, do đó chất lỏng sẽ chuyển về điện cực tương ứng thuận theo chiều điện trường. Trong trường hợp xét ở trên, thế ξ là âm, chất lỏng tích điện dương nên chuyển về catôt.

Hiện tượng điện thẩm được ứng dụng trong việc làm mất nước của các vật liệu nhão, tẩm các dung dịch vào gỗ để nâng cao chất lượng gỗ, chống sâu mọt, để nâng cao hiệu suất cắt bằng dây kim loại trong sản xuất gạch (dây được nối với cực âm, khối đất sét làm gạch với cực dương, nước trong đất sét đến bám vào dây cắt, làm giảm ma sát và không dính sét vào dây cắt). Hiện tượng tương tự cũng xảy ra khi lưỡi cày máy (có điện thế âm hơn) tiếp xúc với đất ruộng (điện thế dương hơn và chứa ẩm) làm giảm độ ma sát giữa đất và lưỡi cày đến khoảng 80%.

(iii). Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện động ξ

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến thế điện động ξ trên bề mặt trượt của hạt keo:

- *Ảnh hưởng của chất điện ly lạ*

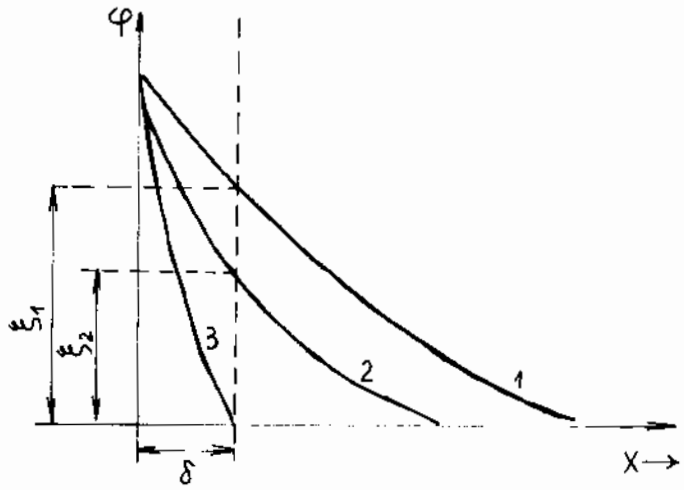
Thuật ngữ "chất điện ly lạ" được dùng ở đây với ngụ ý rằng, chất điện ly không có các ion tham gia vào lớp tạo thế. Do đó khi thay đổi nồng độ của nó điện thế *Nernst* φ của hạt keo ($\varphi = \varphi_1 + \xi$, xem mục i) của 13.2.3) không thay đổi.

Người ta đã xác định được rằng với sự có mặt của chất điện ly lạ, độ dày của lớp khuếch tán liên hệ với điện tích z và nồng độ C của ion như sau:

$$X = \frac{\text{const}}{\sqrt{z^2.C}} \qquad (13\text{-}20)$$

Trong (13-20) z và C thuộc ion chất điện ly lạ cùng dấu với ion nằm ở lớp khuếch tán của hạt keo. Từ (13-20) có thể nhận xét rằng:

- Khi tăng nồng độ chất điện ly lạ, thì X giảm xuống, trong khi φ không thay đổi, đường cong thế φ = f(X) phải thu dần về phía bề mặt hạt keo nên làm cho ξ giảm xuống (hình 13-14).



Hình 13-14. Sơ đồ minh hoạ sự giảm ξ theo nồng độ chất điện ly lạ:

1: ứng với nồng độ chất điện ly lạ C_1 ;

2: ứng với nồng độ chất điện ly lạ C_2 ;

3: ứng với nồng độ chất điện ly lạ C_3:

$$C_3 > C_2 > C_1$$

Khi nồng độ chất điện ly lạ càng tăng $C_1 < C_2 < C_3$ thì: $X_1 > X_2 > \delta$. Tại C_3, tất cả các ion đối nằm trong lớp khuếch tán bị "ép" hoàn toàn vào trong lớp hấp phụ (lớp Stern) nên $\xi_3 = 0$.

Ta có:

$$\xi_1 > \xi_2 > \xi_3 = 0$$

- Khi điện tích ion của chất điện ly lạ càng lớn thì X càng nhỏ, do đó ξ càng nhỏ. Vì vậy muốn làm giảm mạnh ξ người ta thường chọn chất điện ly có ion mang điện tích lớn.

Người ta tính được rằng, để làm cho ξ một hệ keo giảm đi cùng một giá trị (ví dụ giảm 30 mV) nếu dùng các ion có điện tích khác nhau thì lượng ion của các ion hoá trị cao sẽ ít hơn:

Hoá trị ion z	4	3	2	1
Nồng độ ion (đơn vị tương đối)	1	10-20	60-100	500-1000

Ngoài ra, người ta còn nhận xét thấy rằng các ion có bán kính thực càng lớn (bán kính không kể độ dày của vỏ solvat) thì càng dễ "ép" các ion trong lớp khuếch tán vào trong hơn so với các ion có bán kính thực nhỏ.

- *Ảnh hưởng của chất điện ly đồng loại*

Thuật ngữ "chất điện ly đồng loại" có nghĩa là, chất điện ly có ion có thể bị hấp phụ vào bề mặt pha rắn, do đó nó có thể làm thay đổi giá trị của φ và của ξ.

- Ion có trong thành phần pha rắn và cùng dấu với ion tạo thế.

Ví dụ: Keo có cấu tạo mixen:

$$\left[(AgI)_m.nAg^+.(n-x)NO_3^-\right]^{x+} xNO_3^- \qquad (a)$$

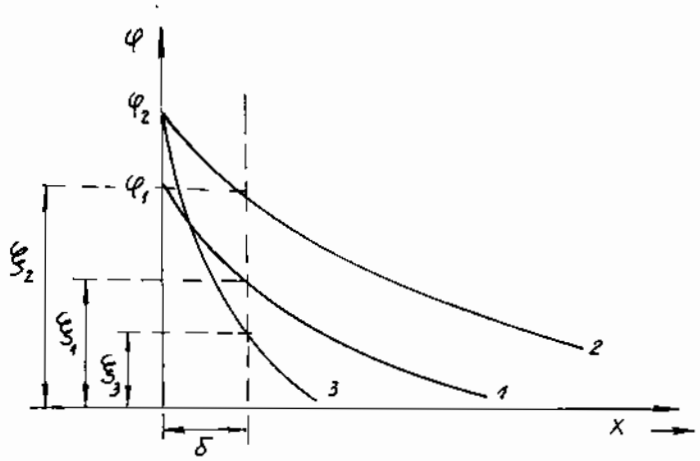
Nếu tiếp tục thêm $AgNO_3$, thì Ag^+ có thể được hấp phụ thêm:

$$\left[(AgI)_m.(n+n')Ag^+.(n+n'-x')NO_3^-\right]^{x'+} x'NO_3^- \qquad (b)$$

Do nồng độ của các ion lớp kép thay đổi nên φ thay đổi và ξ cũng thay đổi. Ví dụ, sự biến đổi của φ và ξ như trên hình 13-15. Ta thấy:

$\varphi_2 > \varphi_1$ và do đó $\xi_2 > \xi_1$

Nhưng nếu tiếp tục thêm $AgNO_3$ thì φ_2 không tăng nữa (giả sử φ_2 đã tương ứng với khả năng hấp phụ cực đại của Ag^+ trên bề mặt nhân $(AgI)_m$, bấy giờ $AgNO_3$ đóng vai trò như chất điện ly lạ, không làm giảm φ_2 nhưng giảm ξ (đường 3).



Hình 13-15. Sơ đồ biến đổi φ và ξ:

1: ứng với keo (a);

2: ứng với keo (b);

3: khi nhân keo hấp phụ bão hoà.

- Ion có trong thành phần pha rắn và ngược dấu với ion tạo thế.

Ví dụ, thêm KI vào hệ keo dương có cấu tạo như công thức mixen (a):

$$\left[(AgI)_m.nAg^+.(n-x)NO_3^-\right]^{x+} xNO_3^-$$

thì I^- bị hấp phụ và thâm nhập vào trong lớp kép tạo ra nhân AgI mới bổ sung vào nhân cũ. Kết quả là kích thước nhân tăng lên, nhưng φ và ξ giảm, đến khi trung hoà hết Ag^+ trên bề mặt nhân keo thì, tạo ra một hạt keo với ion tại thế mới: ion I^- và dấu của φ và ξ trở nên âm tương ứng cấu tạo mixen như sau:

$$\left[(AgI)_{m-m'}.nI^-.(n-x)K^+\right]^{x-} xK^+$$

- Ion chất điện ly không có trong thành phần của nhân keo nhưng dễ bị hấp phụ nên có thể hấp phụ vào bề mặt nhân keo.

Đó là trường hợp các ion hoá trị cao (3, 4), ion của một số chất hữu cơ, v.v... Các ion này có thể làm giảm ξ thậm chí đổi dấu của ξ của hạt keo.

Như vậy, sự có mặt của chất điện ly trong dung dịch keo ảnh hưởng rất lớn đến thế điện động ξ của hạt keo.

Ngoài ra, nồng độ của hạt keo và nhiệt độ của dung dịch keo cũng ảnh hưởng đến ξ.

- Khi tăng nồng độ hạt keo, chiều dày lớp khuếch tán X sẽ giảm xuống làm cho ξ giảm. Tuy nhiên nếu pha loãng hệ keo đến mức khử hấp phụ ion tạo thế thì φ giảm và làm cho ξ giảm.

- Khi tăng nhiệt độ, do chuyển động của các ion tăng do đó độ dày X của lớp khuếch tán tăng do đó ξ tăng. Tuy nhiên, tăng nhiệt độ có thể dẫn đến khử hấp phụ ion tạo thế và do đó φ và ξ giảm.

13.2.4. Sự keo tụ của dung dịch keo

(i). Khái niệm keo tụ

Trong một hệ keo, quá trình làm giảm độ phân tán của pha phân tán dưới tác động của các yếu tố khác nhau dẫn đến hệ keo bị phân riêng thành hai pha, được gọi là sự *keo tụ*.

Sự keo tụ bao gồm hai giai đoạn:

- *Keo tụ ẩn*: bằng mắt thường, quan sát về bên ngoài người ta không thể nhận biết bất cứ một biến đổi nào, mặc dầu trong thực tế, các hạt keo đã chập lại với nhau thành các tập hợp hạt lớn hơn.

- *Keo tụ rõ*: là giai đoạn thấy rõ sự biến đổi màu sắc, vẻ ánh quang (opalescence), rồi chuyển đến trạng thái đục mờ, và cuối cùng tạo ra kết tủa hoặc tạo ra dạng gel (thạch) [*].

Đối với một dung dịch keo, giai đoạn keo tụ ẩn sẽ nhanh chóng chuyển thành giai đoạn keo tụ rõ. Trong các dung dịch cao phân tử, giai đoạn keo tụ ẩn xảy ra rất dài và có thể không chuyển sang giai đoạn keo tụ rõ.

Có thể gây ra keo tụ một dung dịch keo bằng cách thay đổi nhiệt độ, khuấy trộn, ly tâm siêu tốc, tăng nồng độ pha phân tán, thêm vào hệ keo các chất phụ gia khác nhau, đặc biệt là, thêm chất điện ly,...

Tăng nhiệt độ, khuấy trộn, tăng nồng độ,... làm cho các hạt keo sát lại gần nhau hơn, do đó, làm tăng khả năng tập hợp, nghĩa là làm giảm độ bền tập hợp của hệ keo. Tuy nhiên, trong đại đa số trường hợp các tác động kể trên là không đáng kể. Yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến sự keo tụ là tác động của chất điện ly.

(ii). Cơ chế keo tụ dung dịch keo bằng chất điện ly

- *Sự keo tụ nhanh và keo tụ chậm*

Tác động keo tụ của chất điện ly là làm giảm thế điện động ξ của hạt keo, tạo điều kiện thuận lợi cho các hạt keo tiến sát lại gần nhau ứng với một khoảng cách thích hợp, tại đó lực liên kết phân tử thắng lực đẩy tĩnh điện, nên các hạt có khả năng dính kết lại với nhau thành cụm hạt lớn hơn để dẫn đến sự keo tụ. Thế ξ, tại đó xảy ra keo tụ, được gọi là *thế keo tụ tới hạn* ξ_{th}.

Khi mỗi một va chạm của các hạt keo đều dẫn đến sự liên kết các hạt, nghĩa là, rất hiệu quả đối với quá trình keo tụ, người ta nói rằng, đó là sự *keo tụ nhanh*, ngược lại, là *keo tụ chậm*.

❖ Xét hai hạt keo ở cách nhau khá xa, giữa chúng không có bất kỳ một tương tác nào. Giả sử, năng lượng toàn phần của mỗi một hạt là U_0, do đó năng lượng của hai hạt keo là $2U_0$. Khi hai hạt keo tiến sát lại gần nhau, giữa chúng xảy ra tương tác thì năng lượng chung của cả hệ bằng:

$$U = 2U_0 + U_1 - U_2 \qquad (a)$$

trong đó: U_1: năng lượng tương tác đẩy giữa hai hạt;

U_2: năng lượng tương tác hút giữa hai hạt.

[*] Trong hoá keo, hay gặp thuật ngữ gel. Nhiều khi người ta dùng thuật ngữ "gel" với ngụ ý là dạng gel ướt. Thực ra gel có thể là gel khô hoặc gel ướt.

U_1 và U_2 biến đổi theo khoảng cách X theo:

$$U_1 = B.e^{-K\sqrt{C.X}} \quad (b)$$

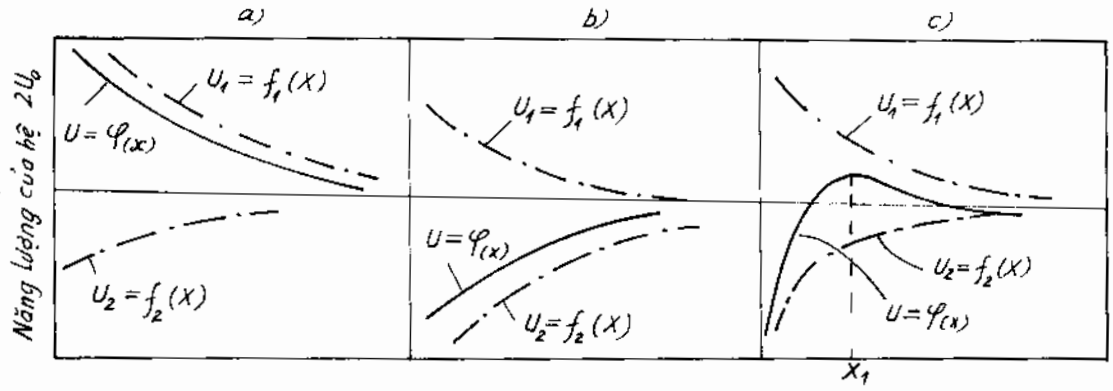
$$U_2 = A.X^{-2} \quad (c)$$

trong đó, A, B, K là các hằng số tại một nhiệt độ đã cho; C: nồng độ chất điện ly thêm vào dung dịch.

Phụ thuộc quan hệ giữa U_1 và U_2 khi hai hạt tiến sát lại gần nhau, mà có các trường hợp xảy ra sau đây :

1. $U = \varphi(x)$ tăng khi hai hạt tiến sát lại gần nhau (hình 13-16a), do đó, mọi va chạm của các hạt keo đều không dẫn đến sự dính kết các hạt. Hệ keo hoàn toàn bền vững (không xảy ra keo tụ).

2. $U = \varphi(x)$ giảm khi hai hạt keo tiến sát lại gần nhau (hình 13-16.b), mỗi một va chạm trong trường hợp này đều dẫn đến liên kết các hạt, nghĩa là, rất hiệu quả cho sự keo tụ. Đây là hiện tượng *keo tụ nhanh*.



Hình 13-16. Biến thiên năng lượng tương tác giữa hai hạt keo phụ thuộc khoảng cách giữa chúng.

3. $U = \varphi(x)$ đạt cực đại tại một giá trị X_1 (hình 13-16.c). Điều đó có nghĩa là, trước X_1 (khi hai hạt còn cách xa nhau một khoảng $X > X_1$) thì lực đẩy chiếm ưu thế, sau X_1 ($X < X_1$) lực hút chiếm ưu thế. Do đó, sự va chạm có hiệu quả để xảy ra keo tụ chỉ khi $X < X_1$. Đây là trường hợp *keo tụ chậm*. ❖

- *Cơ chế giảm thế điện động ξ của hạt keo bằng chất điện ly*:

Thực ra, rất khó phân định một cách chính xác cơ chế tác động giảm thế ξ của hạt keo bởi các chất điện ly thêm vào hệ, bởi vì các quá trình hoá học, hoá lý của hiện tượng này xảy ra một cách phức tạp và xen lẫn nhau. Tuy nhiên, người ta có thể thừa nhận vai trò của các chất điện ly gây keo tụ (ion gây keo tụ) đối với ξ như sau:

(1). *"Nén" lớp khuếch tán*

Các ion nằm trong lớp khuếch tán là các ion đối của ion tạo thế. Chính số lượng và sự phân bố của các ion đối trong lớp khuếch tán quyết định giá trị điện thế ξ ở bề mặt trượt (bề mặt ngoài của lớp hấp phụ - lớp kép).

Người ta thường sử dụng các chất điện ly lạ (không có các ion trong thành phần của nhân keo) có ion đối cùng tên và "mạnh" hơn ion đối ở lớp khuếch tán, để "nén", "ép" các ion đó đi vào phía bên trong của mặt trượt, làm cho độ dày X của lớp khuếch tán "mỏng" đi và do đó ξ giảm xuống, thậm chí $\xi \rightarrow 0$, đến trạng thái đẳng điện.

Các ion keo tụ "mạnh" đó là (xem mục 13.2.3.iii. Chất điện ly lạ): ion có hoá trị cao, cỡ bán kính thực lớn (không kể độ dày của vỏ solvat) *.

Khả năng keo tụ của các ion phụ thuộc vào điện tích và bán kính ion được sắp xếp theo dãy keo tụ như sau:

- Đối với anion:

$$Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-$$

- Đối với cation:

$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

(2). *Biến đổi cấu trúc lớp kép (lớp hấp phụ) của hạt keo*: tác động của chất điện ly làm giảm ξ hạt keo có thể bằng cách làm thay đổi nồng độ và dấu của ion tạo thế và do đó thay đổi cấu trúc của lớp điện tích kép sát bề mặt nhân keo.

Trong trường hợp này các ion chất điện ly phải có khả năng trao đổi ion với các ion của lớp kép. Mặt khác, ion keo tụ phải tạo với ion tạo thế một hợp chất khó tan hơn thì sự trao đổi ion mới dẫn đến sự biến đổi căn bản trong lớp kép. Bấy giờ, không chỉ độ dày của lớp khuếch tán bị giảm mà lớp hấp phụ và vỏ solvat bao quanh hạt keo cũng bị biến đổi thậm chí bị phá huỷ, vì thế chỉ một

* Ion có bán kính lớn bị solvat hoá yếu hơn ion có bán kính nhỏ. Do đó, bán kính ion solvat hoá của nó nhỏ hơn bán kính ion solvat hoá của ion có bán kính nhỏ.

lượng nhỏ của chất điện ly thêm vào cũng gây ra keo tụ. Ví dụ, keo hydrosol của iodua bạc dễ dàng bị keo tụ bởi dung dịch điện ly axetat chì, $Pb(CH_3COOH)_2$. Ion Pb^{2+} không những có hoá trị cao (hơn K^+) mà còn tạo ra với các ion tạo thế I^- một hợp chất PbI_2 kém tan hơn KI.

Trong một số trường hợp, các ion keo tụ đi vào lớp kép làm cho nhân keo lớn lên (xem mục 13.2.3.iii. Chất điện ly đồng loại), hoặc tạo nhân keo mới, lớp điện tích kép mới,... dẫn đến sự thay đổi φ và ξ.

Các ion chất điện ly tham gia cơ chế (2) thường là các ion có trong thành phần của nhân keo, là các ion hoá trị cao có khả năng hấp phụ lớn.

Ghi chú: Nói chung, mọi chất điện ly cho vào hệ keo đều làm tăng lực I_{ion} ($I = \frac{1}{2}\sum C_i.z_i^2$, xem mục 10.3.1, công thức 10-21), độ dày của lớp khuếch tán X phụ thuộc vào lực ion như sau:

$$X = 6{,}33.10^{-14}.\sqrt{\frac{\varepsilon.T}{I}} - \delta\,, \qquad (13\text{-}20)$$

trong đó: ε: hằng số điện môi của chất lỏng;

I: lực ion;

T: nhiệt độ K;

δ: chiều dày của lớp kép.

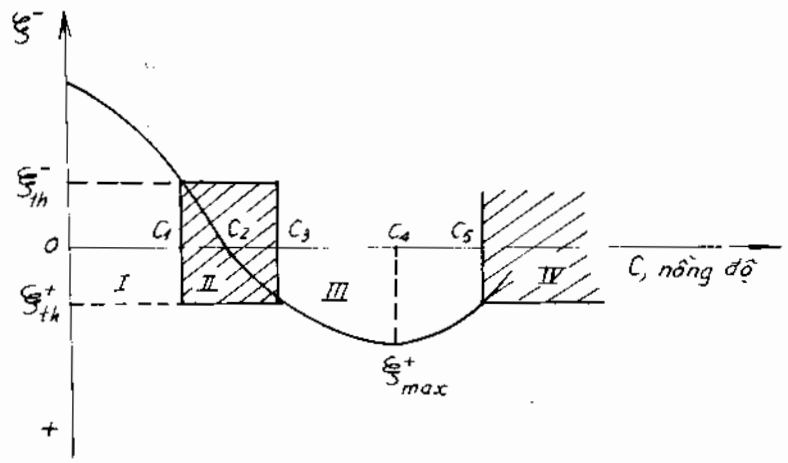
Vì I tăng nên X giảm, do đó, có thể thấy rằng, mọi chất điện ly đều tham gia vào cơ chế "nén" lớp khuếch tán.

Vì vậy, không thể nói tác động keo tụ của chất điện ly chỉ theo cơ chế (2) mà không xen lẫn cơ chế (1).

Vấn đề là, bản chất của các hệ keo, của chất điện ly và điều kiện cụ thể mà cơ chế của chất điện ly và điều kiện keo tụ cụ thể mà cơ chế nào chiếm ưu thế hơn mà thôi.

(iii). Hiện tượng keo tụ vùng

Dựa vào các cơ chế nói trên, khi keo tụ bằng những ion hoá trị lớn (Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, PO_4^{3-},...) hoặc những ion có khả năng hấp phụ đặc biệt như những ion của chất màu, alcaloid, v.v... người ta quan sát một dãy liên tiếp bốn vùng: keo bền và keo tụ luân phiên nối tiếp nhau (hình 13-17).



Hình 13-17. Hiện tượng keo tụ vùng.

Hình 13-17 biểu diễn sự phụ thuộc ξ của một hệ keo âm vào nồng độ cation keo tụ C. Cation keo tụ trong trường hợp này có hoá trị lớn (hoặc bị hấp phụ mạnh):

- Vùng I và III là các vùng keo bền
- Vùng II và IV là các vùng keo tụ

Thoạt tiên, khi chưa cho chất điện ly vào hệ keo (C = 0), hạt keo có thế điện động bề mặt là ξ (keo âm). Khi thêm chất điện ly vào hệ, do cơ chế "nén" lớp khuếch tán, ξ giảm dần, mặt khác các ion keo tụ bị hấp phụ ở bề mặt hạt keo, làm giảm bớt một số ion tạo thế, do đó φ giảm và ξ giảm. Ở vùng I, giá trị của ξ còn lớn hơn ξ^-_{th} vì vậy hệ keo vẫn chưa bị keo tụ.

Trong vùng II: $C_1 < C < C_3$, các giá trị của ξ đều nhỏ hơn ξ^-_{th} và ξ^+_{th}, mọi va chạm đều hiệu quả và hệ bị keo tụ. Khi $C = C_2$ các anion tạo thế đã bị trung hoà hoàn toàn bởi cation hấp phụ. Nếu cứ tiếp tục thêm chất điện ly $C > C_2$ thì theo quy tắc hình thành mixen, nhân keo lại hấp phụ cation, tạo ra một lớp cation tạo thế mới có φ^+ và ξ^+, lớp khuếch tán có các ion đối mang điện tích âm.

Trong vùng III: $C_3 < C < C_5$ do nhân keo hấp phụ thêm cation nên φ^+ tăng và do đó ξ^+ cũng tăng, khi $\xi^+ > \xi^+_{th}$ số va chạm hiệu quả giảm xuống và hệ keo trở nên bền vững. Ứng với giá trị C_4 hạt keo đã hấp phụ bão hoà cation keo tụ nên giá trị của ξ đạt đến cực đại (ξ_{max}), nếu cứ tiếp tục thêm chất điện ly nữa $C > C_4$ thì vai trò của chất điện ly bấy giờ lại có tác dụng "nén" lớp khuếch tán làm cho ξ^+ giảm đạt đến giá trị ξ^+_{th} mới và hệ keo lại bắt đầu keo tụ.

Trong vùng IV: $C > C_5$ hệ bị keo tụ

(iv). Hiện tượng keo tụ bằng hỗn hợp chất điện ly

Trong thực tế chúng ta thường gặp nhiều trường hợp keo tụ xảy ra bằng hỗn hợp các chất điện ly.

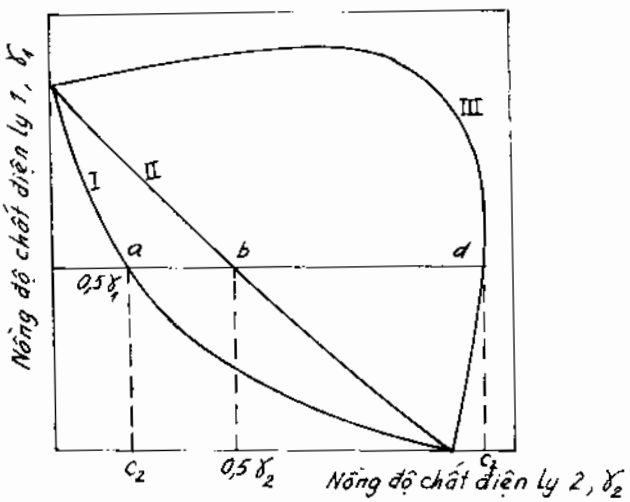
a) *Hiện tượng cộng tính*

Đó là trường hợp khi khả năng keo tụ của mỗi ion trong hỗn hợp vẫn giữ nguyên như khi chúng tác dụng riêng rẽ.

Ví dụ: hỗn hợp chất điện ly KCl và KNO_3 (keo tụ keo dương) và hỗn hợp NaCl, KCl (keo tụ keo âm). Đường keo tụ tổng cộng là đường thẳng (hình 13-18, đường II).

Gọi ngưỡng keo tụ γ là lượng chất điện ly (mol) cần phải thêm vào một thể tích keo (lít) để làm cho hệ đó keo tụ rõ.

γ_1 là ngưỡng keo tụ của chất điện ly 1, γ_2 là ngưỡng keo tụ của chất điện ly 2.



Hình 13-18. Keo tụ bằng hỗn hợp chất điện ly.

Khi keo tụ đồng thời hai chất điện ly 1 và 2 người ta phải sử dụng nồng độ của hai chất tương ứng với đường II.

Ví dụ: 0,5 γ_1 và 0,5 γ_2 (điểm b)

Hiện tượng keo tụ cộng tính thường xảy ra với các chất điện ly có tính chất tương tự nhau: hoá trị ion, bán kính ion, khả năng hydrat hoá, khả năng hấp phụ,...

b) Hiện tượng keo tụ hỗ trợ

Đó là trường hợp khi dùng đồng thời cả hai chất điện ly thì khả năng keo tụ tổng cộng tăng lên, lượng chất keo tụ được dùng ít hơn so với khi keo tụ riêng rẽ. (đường I hình 13-18).

Ví dụ: nếu dùng lượng chất điện ly 1 là 0,5 γ_1 (điểm a) thì chất điện ly 2 chỉ cần C_2, $C_2 <$ 0,5γ_2 (C_2 nhỏ hơn 0,5 γ_2 đáng kể).

Trong thực tế, nếu keo tụ keo HgS bằng hỗn hợp chất điện ly LiCl + $CaCl_2$ thì sẽ xảy ra hiện tượng keo tụ hỗ trợ.

c) Hiện tượng keo tụ cản trở

Đó là trường hợp khi dùng chung hai chất điện ly đồng thời thì khả năng keo tụ tổng cộng của hỗn hợp kém đi (đường III, hình 13-18).

Ví dụ: sử dụng 0,5 γ_1 chất điện ly 1 (điểm d) thì phải cần một lượng chất điện ly 2 là C_2'. C_2' lớn hơn nhiều so với 0,5 γ_2.

Đó là trường hợp khi keo tụ keo âm As_2S_2 bằng $MgCl_2$, khi có mặt LiCl thì ngưỡng keo tụ của $MgCl_2$ tăng lên nhiều lần (2 - 3 lần).

Nguyên nhân của hiện tượng keo tụ hỗ trợ và cản trở rất phức tạp, bởi vì nó phản ánh mối quan hệ rất phức tạp của nhiều yếu tố: hấp phụ, hydrat hoá, phân ly, hỗn hợp,... của các ion chất điện ly trong dung dịch hỗn hợp.

(v). Một số hiện tượng keo tụ khác

- *Sự keo tụ tương hỗ của hai keo*

Khi trộn lẫn hai keo âm và dương cũng có thể gây ra keo tụ. Sự keo tụ tương hỗ xảy ra trong điều kiện nhất định về quan hệ khối lượng giữa hai keo, bởi vì nếu một trong hai keo có khối lượng nhỏ quá thì sẽ bị chuyển dấu.

Bảng 13-4 đưa ra ví dụ trường hợp keo tụ tương hỗ của keo âm As_2S_3 và keo dương $Fe(OH)_3$.

Hiện tượng keo tụ tương hỗ được gặp nhiều trong thực tế. Chẳng hạn, đánh phèn làm trong nước là keo trụ tương hỗ giữa keo dương $Al(OH)_3$ và keo âm của các hạt huyền phù.

Bảng 13-4. Keo tụ tương hỗ giữa keo As_2S_3 và $Fe(OH)_3$

Tỷ số thể tích của hai keo $Fe(OH)_3/As_2S_3$	Dấu của điện thế của hỗn hợp keo	Kết quả
9 : 1	+	Bền
7 : 3	+	Keo tụ chậm
5 : 5		Keo tụ mạnh
3 : 7	0	Keo tụ nhanh
2 : 8	–	Kep tụ trung bình
1 : 9	–	Keo tụ chậm
1 : 99	–	Bền

- *Tự keo tụ*

Vì hệ keo không bền nhiệt động học nên dần dần theo thời gian một số hệ keo tự keo tụ: các hạt keo chuyển đến trạng thái phân tán nhỏ hơn, bền vững hơn và tách khỏi môi trường phân tán, tạo ra kết tủa lắng xuống đáy hệ. Hiện tượng tự keo tụ này chúng ta gặp rất nhiều trong thực tế. Sự tự lắng trong của nước đục, rượu hoa quả,... nếu được để yên lâu ngày.

(vi). Động học quá trình keo tụ

Theo cơ chế keo tụ nhanh, thì sự keo tụ là kết quả của các va chạm giữa hai hạt.

Do đó động học quá trình keo tụ tuân theo phương trình động học của phản ứng bậc 2:

$$v_{ktu} = \frac{dC}{dt} = k_{ktu}.C^2 \qquad (a)$$

$$\frac{dC}{C^2} = k_{ktu}.dt \qquad (b)$$

Tích phân (b) ta được X:

$$k_{ktu}.t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} \qquad (13\text{-}21)$$

trong đó: C_o: nồng độ ban đầu của hệ keo (tại t = 0);

C: nồng độ của hệ keo tại thời điểm t;

k_{ktu}: hằng số tốc độ keo tụ.

Chu kỳ bán huỷ của hệ keo $\tau_{1/2}$:

$$k_{keo}.\tau_{1/2} = \frac{1}{\frac{C_o}{2}} - \frac{1}{C_o} = \frac{1}{C_o}$$

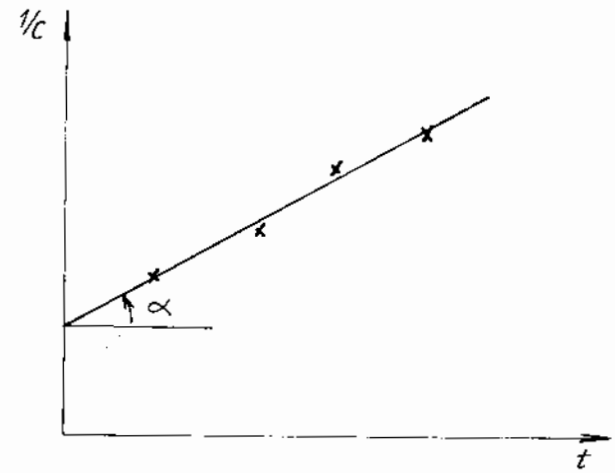
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_{keo}.C_o} \qquad (13\text{-}22)$$

Từ (13-21) có thể thấy rằng:

$$\frac{1}{C} = k_{keo}.t + \frac{1}{C_o}$$

Nếu xác định thực nghiệm các nồng độ C của hệ keo tại các thời điểm t khác nhau, thì từ quan hệ tuyến tính giữa $\frac{1}{C}$ và t (hình 13-19). Chúng ta xác định được hằng số tốc độ keo tụ:

k_{kt} = độ nghiêng góc α



Hình 13-19. Đồ thị xác định hằng số tốc độ keo tụ.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Câu hỏi

1. Phân biệt theo độ phân tán đối với các hệ phân tử, ion (dung dịch thực) và hệ phân tán keo (dung dịch keo). Phân biệt các khái niệm: mù, khói, nhũ tương, huyền phù, sol.

2. Trình bày cấu tạo mixen của hạt keo. Định nghĩa về điện thế φ và ξ của hạt keo. Nêu một vài ví dụ.

3. Vì sao sự phân bố các hạt keo không đồng đều theo chiều cao của hệ, sự sai khác đó được thể hiện định lượng như thế nào (phương trình *Laplace - Perrin*). Phân tích ?

4. Định nghĩa áp suất thẩm thấu của dung dịch. Vì sao dung dịch keo có áp suất thẩm thấu nhỏ hơn dung dịch thực ?

5. Giải thích sự tán xạ ánh sáng của hệ keo. Viết biểu thức *Rayleigh* và nêu ra các nhận xét quan trọng ?

6. Nguyên tắc làm việc của kính siêu hiển vi để nghiên cứu hệ keo.

7. Nguyên nhân xuất hiện thế điện động ξ (zeta) của hạt keo. Ảnh hưởng của chất điện ly đến ξ ?

8. Trình bày thực nghiệm của *Reyss* về phát hiện hiệu ứng điện di và điện thẩm. Định nghĩa hiệu ứng điện di và điện thẩm.

9. Trình bày các cơ chế keo tụ của dung dịch keo. Cho ví dụ ?

10. Trình bày các hiện tượng keo tụ: keo tụ vùng, keo tụ hỗn hợp chất điện ly

Bài tập

1. Tính $\overline{\Delta}$ của các hạt khói NH_4Cl, biết bán kính của hạt $r = 10^{-6}$m, thời gian t = 2s, độ nhớt của không khí $\eta = 1,47.10^{-4}$ N.s.m^{-2}, T = 300K và hằng số *Boltzmann* $k = 1,38.10^{-23}$ J.K^{-1}.

Đáp số: $2,44.10^{-6}$ m

2. Ở 293K, sau thời gian t = 4s các hạt keo hydroxyt sắt trong nước chuyển động được $\overline{\Delta} = 1,62.10^{-5}$m. Độ nhớt của hệ $\eta = 10^{-3}$ N.s.m^{-2}. Xác định bán kính hạt keo.

Đáp số: $r = 10^{-8}$ m

3. Dùng kính siêu hiển vi đếm một keo bạc trong nước. Hệ keo được đựng trong cốc nền đen có tiết diện 5.10^{-10} m^2 chiều cao $2,5.10^{-4}$m. Sau khi đếm 100 lần thì thấy số hạt trung bình có trong thể tích đó là 3. Cho biết bạc có khối lượng riêng $\rho = 10,5.10^3$ kg/m^3 và nồng độ thể tích keo bạc là 20.10^{-2} kg/m^3. Xác định kích thước của hạt keo, giả thiết hạt keo có dạng lập phương.

Đáp số: $0,93.10^{-6}$ m

4. Khi điện chuyển giữa hai điện cực đặt cách nhau 0,1 m, điện thế ngoài U áp lên hai cực là 100 V, các hạt keo silic trong nước chuyển về anot, sau 180 s thì chuyển được 0,05 m. Xác định ξ của hạt keo, biết $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_o = 8,85.10^{-12}$ $F.m^{-1}$, $\eta = 0,001$ $NS\,m^{-2}$.

Đáp số: $\xi = 0,387$ V

(Từ biểu thức (a) và (b) của mục xác định thế ξ của hạt keo bằng hiệu ứng điện thẩm, có thể suy ra:

$$\xi = \frac{\eta.u.l}{\varepsilon.\varepsilon_o.U},$$

trong đó: η: độ nhớt chất lỏng;

ε: hằng số điện môi của chất lỏng;

ε_o: hằng số điện môi chân không;

l: khoảng cách giữa hai điện cực;

u: tốc độ điện chuyển, $m.s^{-1}$.

5. Xác định hằng số tốc độ keo tụ k_{kt} của quá trình keo tụ keo S bằng dung dịch NH_4Cl.

Thời gian keo tụ (s)	0	1	4
Nồng độ hạt $C.10^{-17}$	16,0	1,78	0,50

So sánh giá trị lý thuyết $k_{kt} = 5,2.10^{-18}$

Đáp số: $5,1.10^{-18}$

6. Xác định ngưỡng keo tụ của dung dịch điện ly $K_2Cr_2O_7$ nồng độ 0,01 mol/l đối với keo nhôm, biết rằng để keo tụ 1 lit keo đó phải thêm vào một lượng chất điện ly là V = 0,0631l.

Đáp số: $\gamma = 0,63.10^{-3}$ mol/l

CHƯƠNG **14**

CÁC HỆ BÁN KEO VÀ PHÂN TÁN THÔ DUNG DỊCH HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ (CPT)

14.1. CÁC HỆ BÁN KEO VÀ PHÂN TÁN THÔ

14.1.1. Các hệ bán keo (dung dịch các chất hoạt động bề mặt)

Hầu hết các dung dịch keo là hệ dị thể. Tuy nhiên, cũng có những hệ trong điều kiện này là dung dịch thực, nhưng trong điều kiện khác lại là dung dịch keo (sol), thậm chí có thể là gel (thạch). Trong hệ đó tồn tại một cân bằng nhiệt động.

dung dịch thực ⇌ sol ⇌ gel

Bằng cách thay đổi nồng độ, nhiệt độ, pH hoặc đưa vào các chất điện ly, hệ có thể chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác.

Những hệ như thế được gọi là *hệ bán keo*. Trong thực tế, chúng ta thường thấy các hệ bán keo là các dung dịch nước của các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) như: dung dịch xà phòng, dung dịch tannin, dung dịch các chất màu, v.v...

Khi tăng nồng độ, các dung dịch chất HĐBM chứa các hạt gồm nhiều phân tử và trở thành các dung dịch keo ưa nước (khi dung môi là nước), khi đó dung dịch có tính dị thể, có độ phân tán cao. Tuy nhiên, hệ keo các chất HĐBM này, khác với các hệ keo kỵ nước, là khá bền và cân bằng nhiệt động.

Chất tạo ra các dung dịch nói trên được gọi là *chất bán keo*, còn dung dịch thì được gọi là *dung dịch bán keo*. Thực ra thuật ngữ "bán keo" là không thật chính xác mặc dù rất hình tượng. Tốt hơn, người ta gọi đó là các chất HĐBM và các dung dịch chất HĐBM.

(i). Giới thiệu về chất HĐBM

Các chất HĐBM có thể được phân thành bốn loại căn cứ vào bản chất của nhóm chức ưa nước và ion phân ly trong môi trường nước:

- Chất HĐBM anion, mang điện tích âm.
- Chất HĐBM cation, mang điện tích dương.
- Chất HĐBM không ion.
- Chất HĐBM lưỡng ion, có điện tích âm hoặc dương, tuỳ theo pH của môi trường.

Chất HĐBM thường được cấu tạo bởi hai phần:

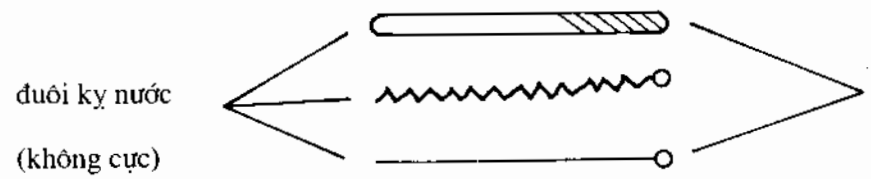
- Phần có cực: đó là các nhóm *chức* có cực: - COOH, - $CONH_2$, - $C_6H_4SO_3^-$, - SO_3^-, v.v...

Các nhóm này liên kết mạnh với các dung môi có cực (như H_2O...) nên phần có cực này được gọi là: *đầu ưa cực* (với dung môi là nước, được gọi là *đầu ưa nước*).

- Phần không cực: đó là các gốc hydrocacbon. Các gốc này liên kết tốt với dung môi không cực, nên được gọi là *đuôi không cực*, hoặc đuôi *ưa dầu* (kỵ nước).

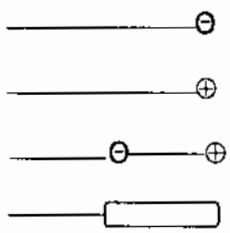
Một chất HĐBM gồm hai nhóm *ưa nước* và *ưa dầu* kết hợp với nhau trong phân tử, nên được gọi là chất HĐBM *lưỡng chức* (có giáo trình gọi đó là chất HĐBM *lưỡng ưa*).

Người ta thường ký hiệu các chất HĐBM theo các kiểu như sau:

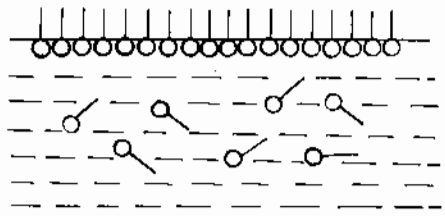


Ký hiệu cuối cùng thường hay được sử dụng hơn trong các tài liệu tham khảo.

Ngoài ra, người ta có thể đánh dấu thêm bằng các ký hiệu:



Ở bề mặt của một chất lỏng phân cực (như nước), các chất HĐBM lưỡng chức định hướng vuông góc với bề mặt, sao cho nhóm ưa nước (có cực) nằm ở bề mặt, nhóm kỵ nước hướng ra ngoài bề mặt tạo ra một màng lỏng như sơ đồ (hình 14-1).



Hình 14-1. Sơ đồ phân bố chất HĐBM trong nước.

Theo giả thuyết của *Langmuir*, và sau đó được xác nhận bởi *Trillat* bằng phổ tia X, khi nghiên cứu lớp axit stearic trên bề mặt nước, người ta đã thừa nhận rằng, chuỗi hydrocacbon nằm phía trên bề mặt, còn nhóm cacboxyl nhúng vào nước.

❖ Một số chất hoạt động bề mặt thường gặp như sau:

- *HĐBM anion* (đang phát triển mạnh)

  - Xà phòng: $R\text{-}COO^-Na^+$

  - Alkylaryl sulfonat, sulfonat dầu mỏ...

    $R\text{-}SO_3^-Na^+$, v.v...

- *HĐBM cation*

  - Anion bậc 1: $NH_4^+X^-$ (X = halogen)

  - Muối amoni bậc 4: $R-N^+\equiv$

$$\left[R-CONH(CH_2)n-N\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_2-CH_2OH\\ CH_2-CH_2OH\end{matrix}\right]^+ SO_4^--C_2H_5$$

, v.v...

- *HĐBM không ion*

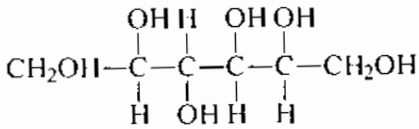
  - Ester polyglycol:

$$R-C(=O)-O-(CH_2-CH_2-O)n-H$$

$$R-C(=O)-O-(CH_2-CH_2-O)n-O-C(=O)-R$$

, v.v...

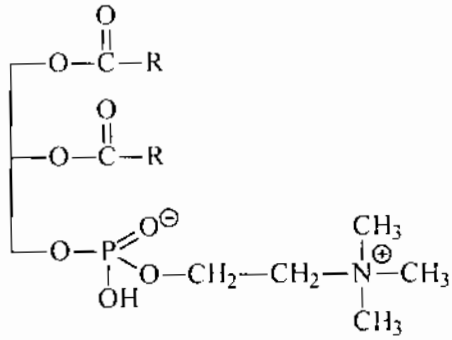
- Ester polyol:



, v.v...

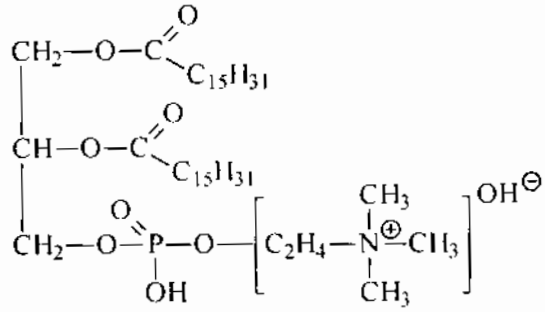
- *HĐBM lưỡng tính*

- Phospholipid:



, v.v...

Lecitin:



, v.v...

Ngày nay số lượng chất HĐBM đã tăng lên đến hàng ngàn chất, và thường xuyên xuất hiện nhiều chất HĐBM mới. ❖

(ii). Một số tính chất của các chất HĐBM

- *Nồng độ mixen* tới hạn*

Hoạt tính của chất HĐBM được xác định bởi tỷ số giữa nồng độ của chất HĐBM ở bề mặt chất lỏng (C_S) và nồng độ của nó trong thể tích chất lỏng (C_V).

Hoạt tính bề mặt:

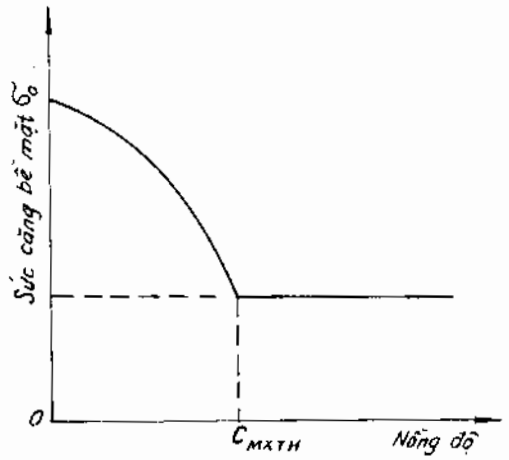
$$A = \frac{C_S}{C_V} \qquad (14\text{-}1)$$

* Mixen là một tập hợp trật tự của các phân tử chất HĐBM được hình thành tại một nồng độ tới hạn của chất HĐBM. Mixen có thể là hình cầu, hình trụ, hình lớp mỏng ... tuỳ thuộc vào điều kiện hình thành.

Đối với các chất HĐBM tỷ số đó khoảng 1000 khi C_V là nồng độ mixen tới hạn.

Nồng độ mixen tới hạn (C_{MXTH}) là nồng độ bắt đầu xuất hiện mixen trong dung dịch chất HĐBM.

Đối với một hệ đã cho, nếu nồng độ chất HĐBM tăng thì sức căng bề mặt (scbm) giảm, giảm đến một giá trị không đổi (hình 14-2).



Hình 14-2. Sự biến đổi scbm theo nồng độ chất HĐBM.

Người ta còn có thể biểu diễn hoạt tính bề mặt của một chất HĐBM bằng:

$$\beta = \frac{\sigma_o - \sigma_{C_{MXTH}}}{C_{MXTH}}, \qquad (14\text{-}2)$$

trong đó: σ_o: scbm của dung môi (nước);

$\sigma_{C_{MXTH}}$: scbm của dung dịch HĐBM tại nồng độ mixen tới hạn;

C_{MXTH}: nồng độ mixen tới hạn.

Từ hình 14-2 có thể nhận xét rằng, khi nồng độ của chất HĐBM còn nhỏ, các phân tử chất HĐBM bị đẩy lên bề mặt, làm cho scbm của chất lỏng giảm xuống. Khi bề mặt lỏng đã bị chiếm chỗ hết bởi các nhóm có cực của chất HĐBM thì scbm không tăng nữa và từ đó các phân tử chất HĐBM bắt đầu tạo ra các cấu trúc mixen và các kiểu cấu trúc khác nhau trong lòng chất lỏng.

- Scbm của đa số chất HĐBM không khác nhau nhiều lắm, song nồng độ tới hạn của mixen C_{MXTH} thì lại rất khác nhau, phụ thuộc nhiều vào cấu trúc của phân tử (bảng 14-1).

Bảng 14-1. Nồng độ mixen tới hạn của một số chất HĐBM (mol/l)

Chất HĐBM	C_{MXTH} ở 50°C	C_{MXTH} ở 25°C	C_{MXTH} ở 30°C
Stearat kali	$0,45.10^{-3}$		
Oleat kali	$1,2.10^{-3}$		
Elaidat kali	$1,0.10^{-3}$		
Laurat kali		$12.5.10^{-3}$	
Sunfat lauryl kali		9.10^{-3}	
Clohydrat laurylamin			14.10^{-3}

Nồng độ C_{MXTH} phụ thuộc vào cấu tạo của chất HĐBM tuân theo quy tắc: nồng độ C_{MXTH} tăng gấp đôi khi nhóm không cực giảm một nguyên tử cacbon.

Ví dụ:

$$C_{MXTH} \text{ của } C_{13}H_{27}C(=O)OH = 0,006 \text{ M}$$

$$C_{MXTH} \text{ của } C_{9}H_{19}C(=O)OH = 0,0096 \text{ M}$$

Quả vậy: $13C - 9C = 4C$

$$0,006 \times 2^4 = 0,006 \times 16 = 0,0096 \text{ M}$$

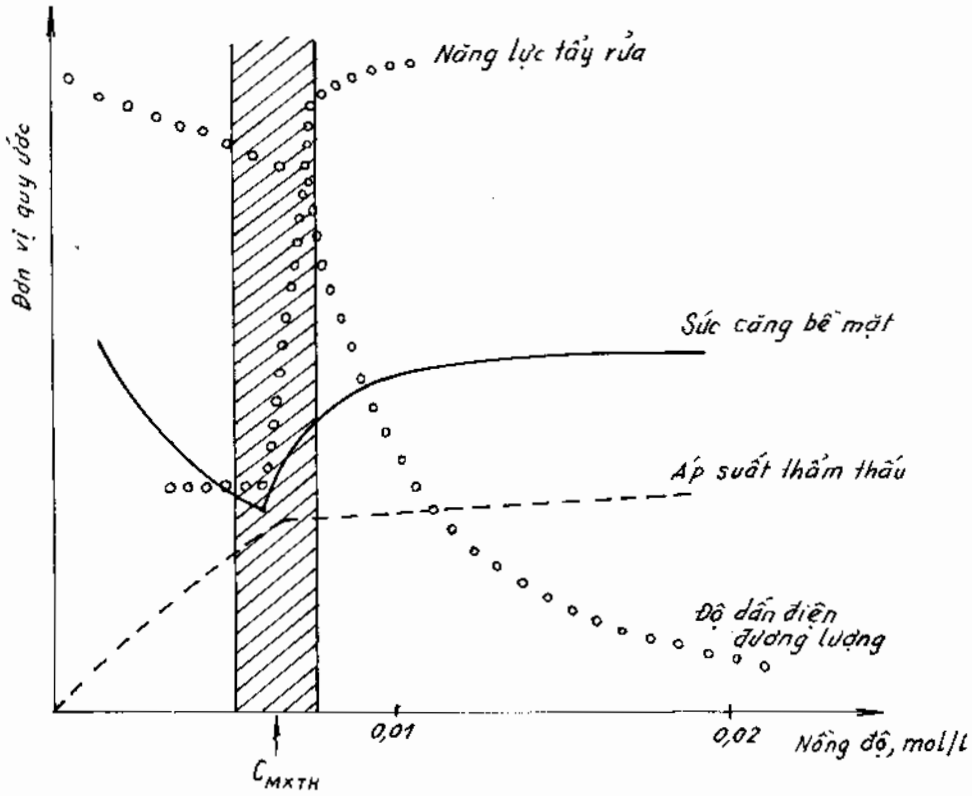
Nồng độ C_{MXTH} có một vai trò rất quan trọng khi khảo sát các tính chất của dung dịch chất HĐBM.

- Người ta nhận thấy rằng, tại nồng độ mixen tới hạn và lân cận, nhiều tính chất của dung dịch chất HĐBM thay đổi đột ngột (hình 14-3).

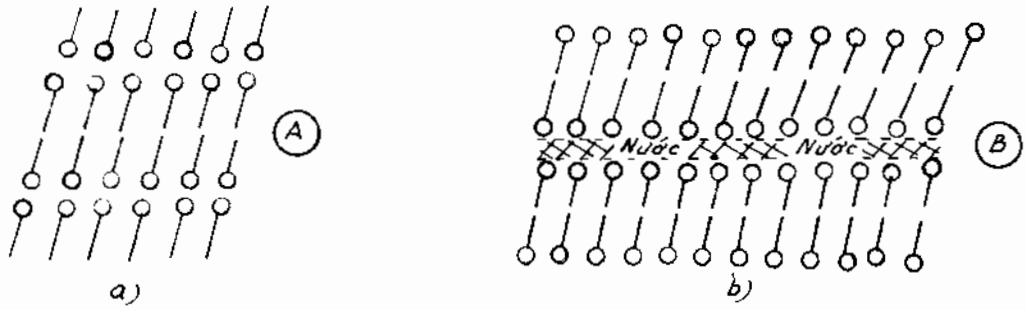
(iii). Thành phần pha của hệ nước - chất HĐBM lưỡng chức

Trong hệ "nước - chất HĐBM lưỡng chức" tồn tại nhiều tổ hợp phân tử khác nhau, chính vì thế, dung dịch (hệ) chất HĐBM trong nước có nhiều tính chất rất đa dạng.

Khảo sát một hệ "nước - xà phòng kali" trong các điều kiện nhiệt độ và nồng độ khác nhau bằng các phương pháp hoá lý, vật lý: nhiễu xạ tia X, áp suất hơi, dãn nở, độ dẫn điện, kính hiển vi phân cực,... người ta phát hiện rất nhiều cấu trúc pha khác nhau trong hệ đó.



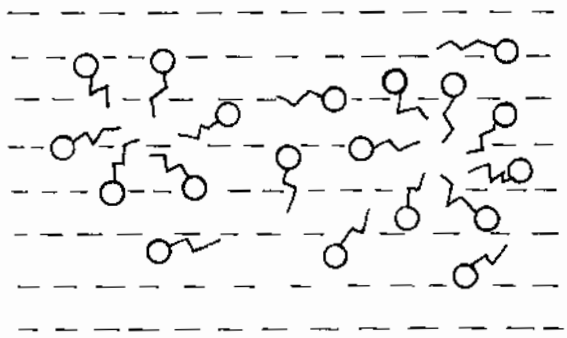
Hình 14-3. Sự biến đổi một vài tính chất của dung dịch sulfat dodexyl natri qua điểm C_{MXTH} ở 298K.



Hình 14-4. a. Cấu trúc tinh thể của chất HĐBM.
b: Cấu trúc gel dạng tấm của chất HĐBM.

Ở nhiệt độ thấp: trong khoảng nồng độ từ thấp đến cao của chất HĐBM, người ta thấy hình thành các tập hợp trật tự các tinh thể nhỏ của xà phòng (gel đông tụ, coagel), hoặc tạo nên các gel dạng tấm, phân cách nhau bằng một lớp nước, và phân bố rất đều đặn như được minh hoạ ở hình 14-4.

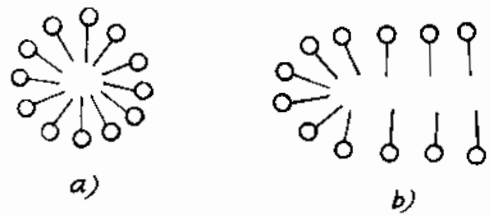
- *Ở nhiệt độ cao* và dung dịch loãng (nồng độ chất HĐBM nhỏ), các phân tử chất HĐBM có các chuỗi không trật tự, sắp xếp thành các tập hợp lỏng lẻo, chúng phân tán lộn xộn trong nước. Đó là các dung dịch đẳng hướng (hình 14-5).



Hình 14-5. Dung dịch đẳng hướng.

- *Ở nhiệt độ trung bình*

- Khi nồng độ loãng: hệ là dung dịch có cấu trúc mixen, mixen có dạng hình cầu hoặc hình trụ. Nếu trong môi trường nước, hệ có khả năng dẫn điện (hình 14-6).

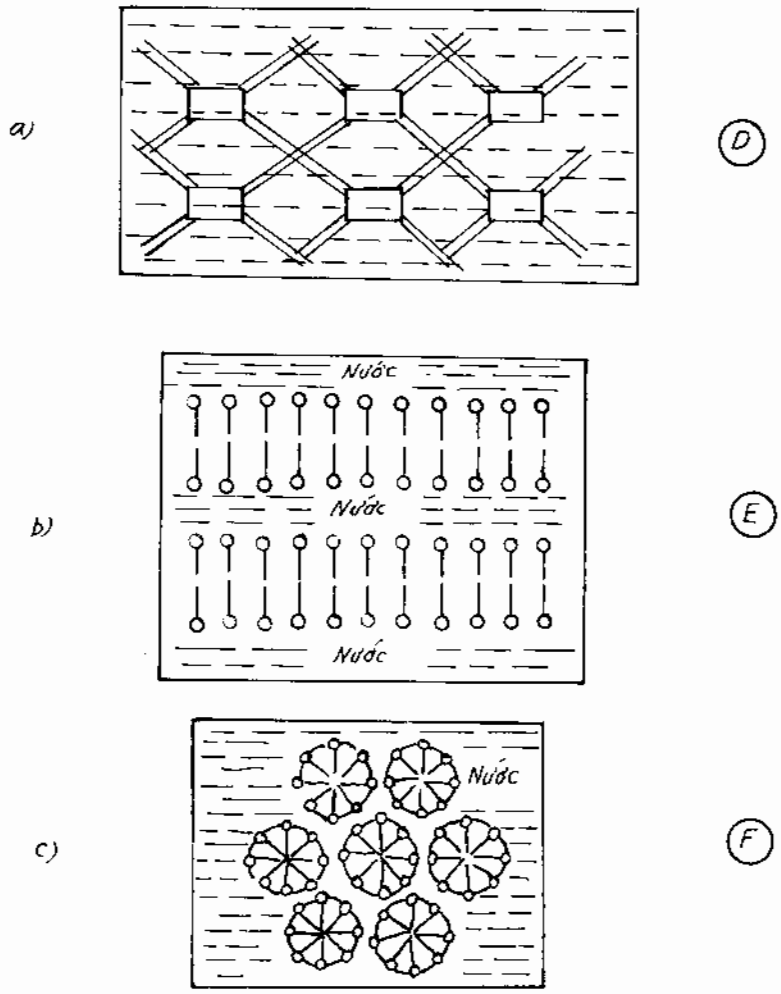


Hình 14-6. Mixen dạng hình cầu (a).
Mixen dạng hình trụ (b).

- Khi nồng độ cao thì trong *pha lỏng* xuất hiện các tập hợp dạng hình lập phương, dạng tấm và dạng trụ sắp xếp lục phương (phase hexagonale), hình 14-7.

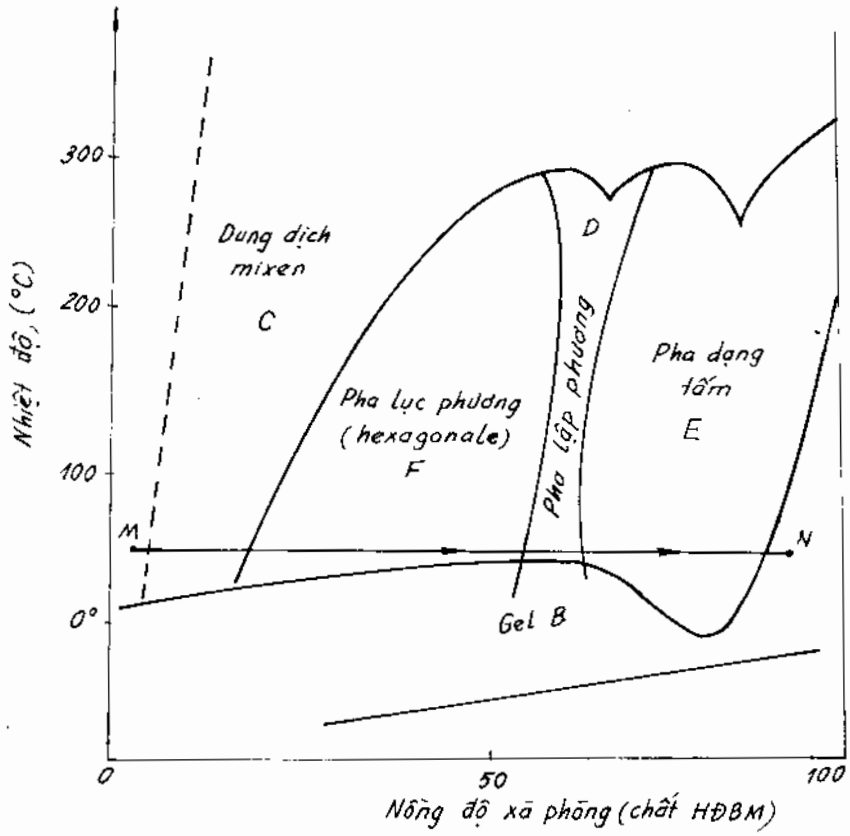
Hình 14-7c là mặt cắt của các ống hình trụ có chiều dài không xác định, sắp xếp kiểu vòng 6 cạnh trong môi trường nước.

Trên hình 14-8, trình bày một biểu đồ pha của hệ "xà phòng kali - H_2O", minh hoạ sự tồn tại cân bằng và chuyển hoá giữa các pha A, B, C, D, E và F trong hệ đó.



Hình 14-7. Pha lập phương (a), pha hình tấm (b) và pha 6 cạnh (c).

Giả sử, tại một nhiệt độ đã cho, chúng ta có hệ được đặc trưng bởi điểm M. Tại đó, dung dịch còn loãng, chất HĐBM bị đẩy lên bề mặt của lỏng (nước). Thêm dần chất HĐBM hệ sẽ chuyển dần sang miền của pha mixen, pha lục phương, lập phương, dạng tấm và cuối cùng thành gel B (tại N). Như vậy, trong quá trình tăng nồng độ của chất HĐBM, cấu trúc của hệ thay đổi một cách đáng kể.



Nồng độ xà phòng (chất HĐBM)

Hình 14-8. Biểu đồ pha của hệ "nước - xà phòng kali".

(iv). Một vài ứng dụng của chất HĐBM

Hiện nay, chất HĐBM được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong các công nghệ sử dụng chất tẩy rửa, công nghiệp thực phẩm, dệt nhuộm, vật liệu xây dựng, và mới đây, trong công nghệ sản xuất vật liệu vô cơ mao quản trung bình,...

Tuy nhiên, trong phạm vi giáo trình này, chỉ xin nêu lên một vài ứng dụng để làm ví dụ.

- Hoà tan các chất hữu cơ không tan trong nước:

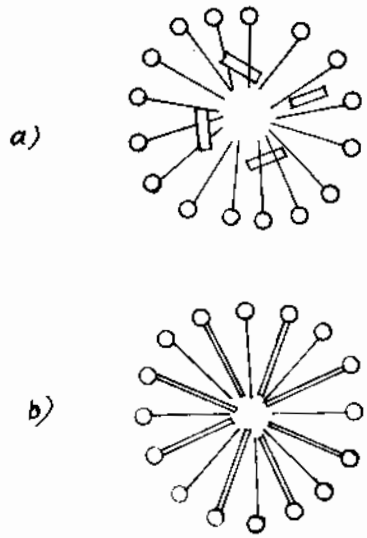
Một số chất hữu cơ không (ít) tan trong nước (hydrocacbon no, vòng thơm, thuốc nhuộm ưa dầu, v.v...) nhưng khi được bổ sung chất HĐBM với nồng độ thích hợp thì các chất hữu cơ ưa dầu lại có thể tan trong nước theo cơ chế keo.

Khả năng gây hoà tan của các chất HĐBM lưỡng chức rất khác nhau, phụ thuộc vào gốc hydrocacbon, nồng độ mixen và cấu trúc mixen (dạng cầu hoặc dạng tấm,...)

Ví dụ, hoà tan một hydrocacbon no vào nước theo cơ chế keo xảy ra như sau:

Trong môi trường nước các chất HĐBM tạo ra các mixen như hình 14-9a, sau đó các hydrocacbon (═) xâm nhập vào tâm các mixen để được hoà tan. Do đó, khối lượng phân tử của hydrocacbon càng nhỏ thì khả năng hoà tan càng lớn.

Trường hợp chất muốn hoà tan có cực thì các phân tử chất đó phải "chen" vào mixen của chất HĐBM như sơ đồ 14-9b.



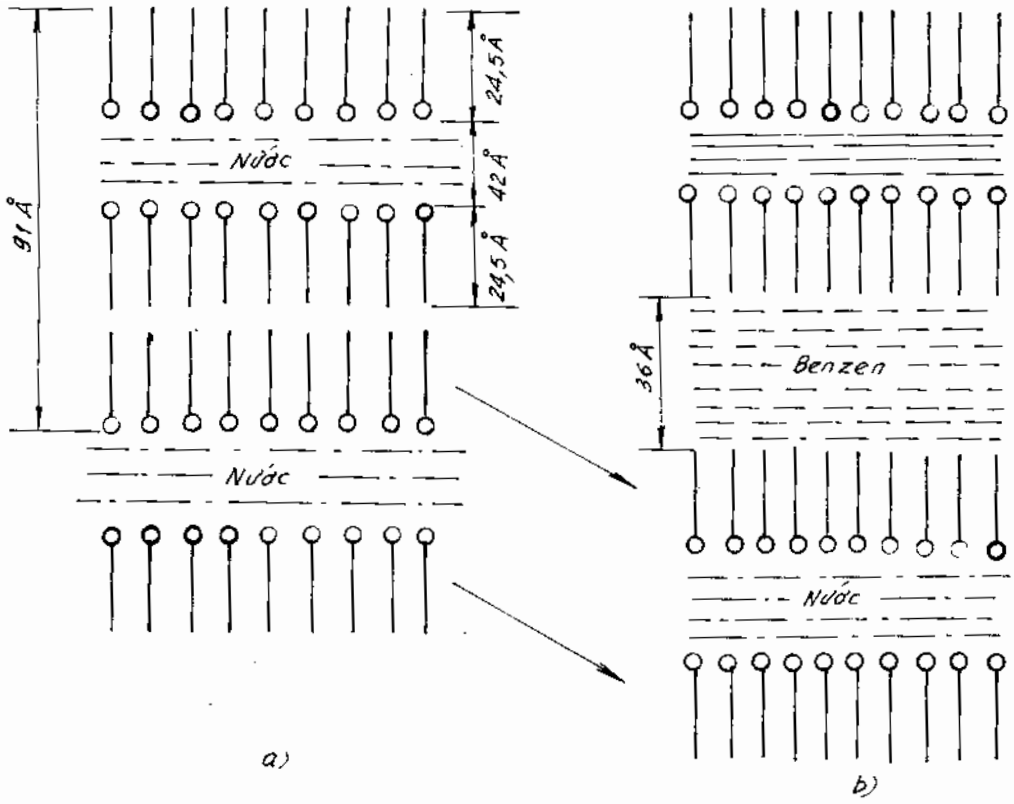
Hình 14-9. Sơ đồ hoà tan các chất:

(a) không cực ═; (b) có cực O═

Khả năng tương thích giữa các phân tử chất HĐBM và của chất cần hoà tan trong mixen sẽ quyết định tính tan của hệ.

Trong quá trình hoà tan khối lượng của mixen tăng lên không những do các phân tử hoà tan xâm nhập vào mà còn do các phân tử chất HĐBM cũng phải được bổ sung thêm để đạt một cân bằng cần thiết trong quan hệ ưa nước, ưa dầu.

Đối với trường hợp mixen dạng tấm, các chất hữu cơ thâm nhập vào mixen, nằm giữa các lớp hydrocacbon của các phân tử chất HĐBM và đẩy các lớp đó xa nhau ra. Điều đó đã được khẳng định bằng thực nghiệm nhiễu xạ tia X: trong quá trình hoà tan khoảng cách giữa các lớp của mixen tăng lên (hình 14-10).



Hình 14-10. Hoà tan benzen trong mixen oleat natri:

a - dung dịch mixen trước hoà tan;

b - dung dịch mixen sau hoà tan benzen.

Hiện tượng hoà tan theo cơ chế keo trình bày ở trên rất quan trọng trong công nghệ trùng hợp các hydrocacbon không no dưới dạng nhũ tương để sản xuất cao su nhân tạo. Trong đó, sự trùng hợp xảy ra chủ yếu bên trong bề mặt mixen chất HĐBM.

Hiện tượng hoà tan "ngược", nghĩa là hoà tan nước trong các hệ dầu theo cơ chế keo dựa vào các chất HĐBM tan trong dầu, cũng rất quan trọng trong công nghiệp, đặc biệt, trong sản xuất magarin (mỡ nhân tạo).

- Tác dụng tẩy rửa của xà phòng (chất HĐBM):

Các chất bẩn rắn hoặc lỏng thấm vào bề mặt các sợi vải rất khó tẩy sạch bằng nước, thậm chí bằng nước nóng và cọ xát cơ học. Tuy nhiên, nếu sử dụng một dung dịch chất HĐBM thì có thể tẩy sạch các vết bẩn một cách dễ dàng hơn.

Chất HĐBM có một số tác dụng:

1. Khi chất HĐBM có mặt trong nước, sebm của nước giảm, do đó, vải dễ dàng thấm ướt dung dịch xà phòng. Dung dịch xà phòng có thể thâm nhập vào bên trong các mao quản nhỏ của vải, sợi mà nước thường thì không thể thấm vào được.

2. Các phân tử xà phòng hấp phụ lên bề mặt sợi và trên các chất bẩn tạo ra một lớp hấp phụ hydrat và, do đó, tạo ra một áp suất tách, làm cho các "hạt keo" bẩn bị tách ra khỏi bề mặt sợi và chuyển vào pha lỏng của dung dịch tẩy rửa.

3. Màng hấp phụ trên bề mặt các hạt gây bẩn tạo cho chúng một sự ổn định, ngăn ngừa không cho chúng chuyển từ chỗ này sang chỗ khác trên bề mặt vải, sợi.

4. Nhờ chất HĐBM, các bọt được sinh ra trong dung dịch xà phòng làm cho sự cọ xát cơ học tách bẩn dễ dàng, hoặc làm nổi các hạt bẩn nhờ các bóng khí.

5. Năng lực tẩy rửa của xà phòng tuỳ thuộc nhiều vào bản chất của chất gây bẩn. Nhiều khi, chất gây bẩn không tan trong nước thì dung dịch xà phòng có nhiệm vụ hoà tan chất bẩn theo cơ chế keo.

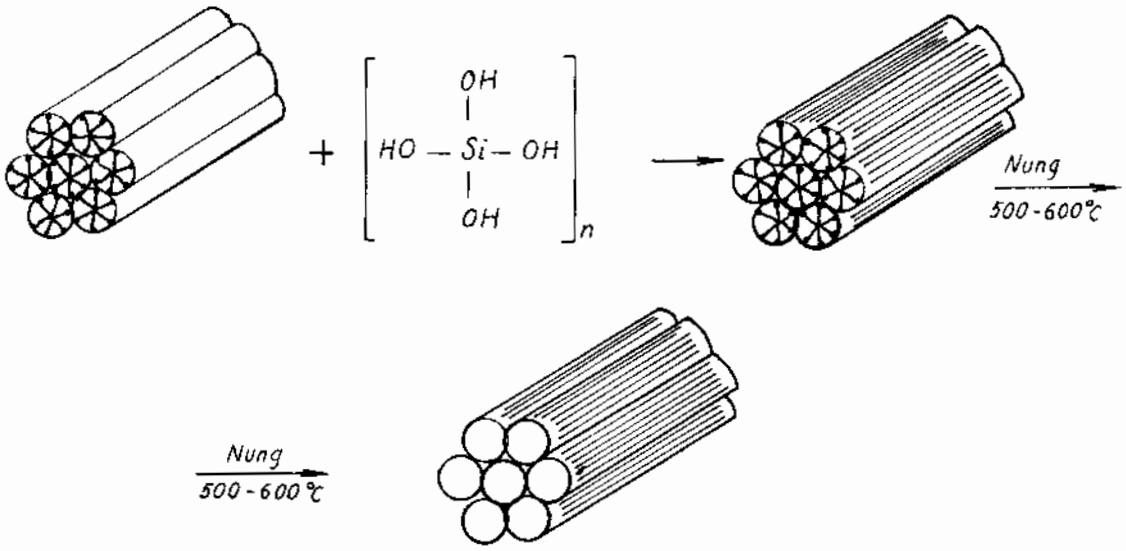
Chính vì thế mà năng lực tẩy rửa thường được thể hiện rất rõ ở nồng độ cao hơn C_{MXH} (hình 14-3). Tại đó khả năng hoà tan chất bẩn nhiều hơn.

- *Ổn định các hệ nhũ tương, huyền phụ, bọt...* (sẽ trình bày trong mục: các hệ phân tán thô).

- *Chế tạo vật liệu rắn có mao quản trung bình*:

Trong những năm gần đây, một loại vật liệu vô cơ (silicat) có mao quản trung bình từ 15 - 100 Å được chế tạo theo cơ chế như sau:

Trong dung dịch chất HĐBM (ví dụ: alkyl trimetyl amoni, $C_{12}H_{25}N(CH)_3$), các mixen dạng hình ống sắp xếp lục giác được hình thành, sau đó thêm vào hệ một sol silic ($SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$). Các phân tử H_4SiO_4 tác dụng với các nhóm có cực của mixen. Sau đó thực hiện phản ứng ngưng tụ giữa các nhóm OH của "màng silic" bằng cách nung ở nhiệt độ cao chúng ta sẽ được vật liệu có cấu trúc mao quản có đường kính bằng đường kính của mixen (trong quá trình nung vừa tiếp tục thực hiện phản ứng ngưng tụ, vừa đốt cháy chất HĐBM do đó thu được mao quản rỗng) xem hình 14-11.



Hình 14-11. Sơ đồ chế tạo vật liệu vô cơ mao quản rộng.

14.1.2. Các hệ phân tán thô

(i). Huyền phù

Huyền phù là một hệ vi dị thể bao gồm các tiểu phân rắn phân tán trong một môi trường lỏng. Các hạt huyền phù thường có kích thước cỡ từ 10^{-6}m và lớn hơn. Vì thế, huyền phù là một hệ không bền như dung dịch keo, dễ bị sa lắng. Các hạt huyền phù lắng xuống đáy bình không những vì do liên kết giữa các hạt mà còn tại bản thân từng hạt.

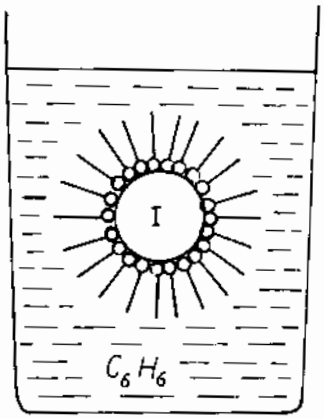
Độ bền tập hợp của hệ huyền phù tăng khi tăng mức độ solvat hoá của các hạt phân tán. Nếu môi trường phân tán thấm ướt tốt bề mặt các hạt, thì các hạt được bao phủ bởi một vỏ solvat. Vỏ đó hạn chế sự dính kết giữa các hạt. Trong trường hợp đó, hệ huyền phù khá bền vững. Độ thấm ướt của bề mặt hạt phụ thuộc vào độ phân cực của hạt và của môi trường phân tán: hạt phân cực được thấm ướt tốt bởi môi trường phân cực, hạt không phân cực - môi trường không phân cực. Vì thế, hệ huyền phù của các chất phân cực như $CuSO_4$, $CaCO_3$, Al_2O_3, v.v... chỉ bền vững trong môi trường phân cực như nước; còn huyền phù của các chất không phân cực như muội than, PbS, HgS, v.v... bền vững trong dung môi không phân cực như benzen. Huyền phù của những chất phân cực trong dung môi không phân cực và huyền phù của các chất phân cực trong dung môi phân cực đều không bền vững và nhanh chóng bị sa lắng xuống đáy hệ.

Để huyền phù của chất phân cực trong dung môi không phân cực hoặc của chất không phân cực trong dung môi có cực được bền vững, người ta phải thêm các chất hoạt động bề mặt tương ứng.

Ví dụ, huyền phù của oxyt nhôm (chất phân cực) trong dung môi benzen (không phân cực) bản thân nó là không bền vững, song, nếu thêm axit oleic $C_{17}H_{33}COOH$ thì huyền phù đó hoàn toàn bền vững. Phân tử axit oleic được hấp phụ lên bề mặt Al_2O_3, định hướng nhóm có cực - COOH vào bề mặt hạt huyền phù, còn gốc hydrocacbon $C_{17}H_{33}$ hướng vào benzen. Bề mặt của hạt Al_2O_3 trở nên không cực, làm cho benzen dễ dàng thấm ướt nó, xung quanh hạt được tạo ra một vỏ solvat bảo vệ hạt Al_2O_3, do đó, hệ huyền phù trở nên bền vững (hình 14-12).

Trường hợp đối với huyền phù chất không phân cực trong dung môi có cực (muội than trong nước) cũng được làm bền bằng chất HĐBM theo cơ chế hoàn toàn tương tự như trường hợp trên, song sự định hướng của phân tử HĐBM là ngược lại.

Huyền phù được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kinh tế: trong nghiên cứu đất đai thổ nhưỡng, vật liệu xây dựng, vật liệu sơn phủ, thuốc trừ sâu,...



Hình 14-12. Sơ đồ làm bền huyền phù bằng chất HĐBM:
I: hạt Al_2O_3 ; o——— axit oleic $C_{17}H_{33}COOH$.

(ii). Nhũ tương

Nhũ tương là hệ vi dị thể bao gồm pha lỏng phân tán trong môi trường phân tán lỏng.

Có hai kiểu nhũ tương: 1) nhũ tương dầu trong nước (D/N) và 2) nhũ tương nước trong dầu (N/D). Thuật ngữ "dầu" ở đây bao gồm các chất lỏng hữu cơ không tan hoặc tan hạn chế trong

nước. Một trong những đặc trưng của nhũ tương là khả năng tự hình thành của nhũ tương khi sức căng giữa các pha bề mặt rất nhỏ - cỡ 10^{-5} J.m^{-2}.

Sức căng giữa các pha bề mặt có thể giảm bằng cách tăng nhiệt độ, thêm vào hệ chất HĐBM (chất *nhũ hoá*). Ví dụ, thêm vào hệ nước - benzen một lượng NaCl và axit oleic thì sebm giữa hai pha nước-benzen giảm đến mức quá trình hình thành nhũ tương nước - benzen tự xảy ra.

Chất nhũ hoá nhiều khi không thể làm giảm sebm giữa hai pha để đủ tạo ra nhũ tương. Vì thế trong đa số trường hợp, người ta điều chế nhũ tương bằng siêu âm để phân tán một chất lỏng này vào một chất lỏng khác khi có mặt chất nhũ hoá - khi điều chế nhũ tương (D/N) người ta dùng chất nhũ hoá kiểu xà phòng kim loại kiềm, còn điều chế nhũ tương (N/D) - xà phòng kim loại đa hoá trị.

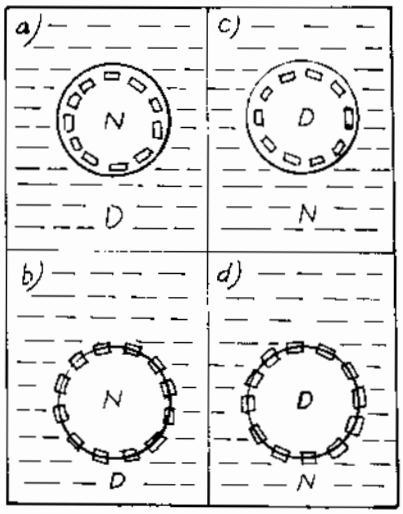
Vì không có một lý thuyết định lượng nào về điều chế nhũ tương, do đó, việc lựa chọn chất nhũ hoá được tiến hành hoàn toàn bằng kinh nghiệm.

Để một chất HĐBM là một chất nhũ hoá thì chất đó phải được hấp phụ ở bề mặt phân cách pha và ái lực hấp phụ (lực liên kết trong hấp phụ) của nó với hai pha phải như nhau. Khi trong phân tử chất nhũ hoá có gốc hydrocacbon quá dài thì nó có ái lực với pha dầu (D) hơn so với các nhóm có cực đối với nước (N), thì đó là một chất nhũ hoá tồi, vì nhóm ưa dầu (của phân tử chất HĐBM) bị kéo mạnh vào pha dầu. Ngược lại, khi trong phân tử của chất nhũ hoá có gốc hydrocacbon quá ngắn thì nó cũng không thể tồn tại cân bằng giữa hai pha, mà dễ bị hút vào pha nước. Những chất nhũ hoá tốt nhất phải là những chất có các phân tử, trong đó ái lực của gốc ưa dầu phải cân bằng với ái lực của nhóm có cực ưa nước. Các muối của axit béo có độ dài gốc hydrocacbon trung bình là các chất nhũ hoá tốt.

Một bức tranh tương tự được thấy khi khảo sát sự ổn định nhũ tương bằng các chất rắn ở dạng bột mịn ($CuSO_4$, $CaCO_3$, muội than, v.v...). Trong trường hợp này, khả năng ổn định nhũ tương đạt được khi độ thấm ướt của bột rắn là tối ưu đối với hai chất lỏng. Nếu bề mặt của hạt rắn chỉ thấm ướt tốt một chất lỏng, không thấm ướt chất kia thì bột rắn đó bị kéo chìm vào trong một pha, và do đó, không có tác dụng ổn định nhũ tương (hình 14-13).

Khi lựa chọn được chất nhũ hoá thích hợp, người ta có thể điều chế các nhũ tương có nồng độ rất cao, hàm lượng của pha phân tán có thể đạt đến 99%. Ví dụ, với chất nhũ hoá là dung dịch 1% trong nước của oleat natri $C_{17}H_{33}COONa$ có thể điều chế được nhũ tương (D/N) có nồng độ 99% benzen. Trong các nhũ tương (D/N) đặc, độ dày của màng nước chỉ bằng khoảng 10^{-8}m. Các nhũ tương đặc (nồng độ > 74%) được gọi là các nhũ tương gelatin. Khác với các nhũ tương loãng, các

nhũ tương đặc ở dạng rắn, có thể dùng dao cắt được. Ví dụ, mỡ thực vật, magarin, mỡ cứng,... là các dạng nhũ tương đặc.



Hình 14-13. Ổn định nhũ tương bằng các chất nhũ hoá bột:

a, c: bề mặt hạt hoàn toàn bị thấm ướt chỉ bởi một chất lỏng: nhũ tương không bền;

b, d: bề mặt hạt thấm ướt đồng đều cả hai chất lỏng: nhũ tương bền;

N = nước, D: dầu.

Trong một số trường hợp, ngược với sự ổn định nhũ tương, người ta muốn phân riêng hai chất lỏng (pha phân tán và môi trường phân tán) của nhũ tương. Quá trình phá huỷ nhũ tương được gọi là sự *phá nhũ*. Ví dụ, dầu thô là một nhũ tương của nước trong hydrocacbon. Trong khi xử lý người ta thực hiện sự phá nhũ bằng một số phương pháp. Phương pháp phổ biến nhất là sử dụng chất HĐBM để phá nhũ. Đặc điểm của các chất HĐBM là: chúng có hoạt tính bề mặt lớn hơn hoạt tính bề mặt của các chất nhũ hoá, nhưng không tạo ra một màng hấp phụ bền tại bề mặt phân cách pha. Do đó, chất phá nhũ có khả năng đẩy ra khỏi bề mặt giọt lỏng các phân tử chất nhũ hoá, làm cho các giọt lỏng có thể tụ hợp lại với nhau, và do đó, nhũ tương bị phá huỷ.

Nhũ tương được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp dược phẩm, vật liệu phim ảnh và nhiều lĩnh vực kinh tế khác.

(iii). Bọt

Bọt là hệ vi dị thể bao gồm pha phân tán ở trạng thái khí, môi trường phân tán ở trạng thái lỏng. Đôi khi, cũng có thể tồn tại ở dạng rắn (polyme xốp, caosu xốp,...).

Theo công thức *Laplace*, áp suất tạo ra mặt cong của màng lỏng được xác định bằng:

$$P = \frac{2\sigma}{R} \qquad (14\text{-}3)$$

trong đó: σ: sức căng bề mặt của lỏng;

R: bán kính của màng cong chất lỏng.

Khi áp suất khí P trong bóng khí lớn hơn áp suất khí quyển P_{kq}, thì bóng khí sẽ bị vỡ, bọt không thể hình thành. Như vậy việc hình thành một hệ bọt rất liên quan đến scbm của lỏng và bán kính của bóng khí.

Bóng khí sẽ bền nếu độ bền của màng lỏng chịu được ứng suất gây ra bởi chênh lệch áp suất $P - P_{kq}$. Để giảm giá trị của $P - P_{kq}$ người ta có thể làm giảm scbm σ, bằng cách sử dụng chất HĐBM. Trong nước xà phòng các bóng khí dễ dàng được tạo ra, trong khi đó các bóng khí không thể hình thành thành từ nước, bởi vì scbm giữa hai pha nước - không khí lớn so với dung dịch xà phòng - không khí.

Chất ổn định bọt tốt là những chất nhũ hoá tốt cho hệ nhũ tương (D/N) : xà phòng, lòng trắng trứng.... Tất cả những chất đó tạo ra một màng bề mặt bền vững cho các bóng khí.

Để tạo bọt, người ta thường thổi không khí qua nước chứa chất tạo bọt. Các bọt rắn (ví dụ nhựa xốp) được điều chế bằng cách đưa vào chất dẻo các chất như cacbonat, ure.... khi nhiệt độ nung đạt 423 - 453K chúng phân huỷ thoát khí (CO_2, $H_2O_{(K)}$,...) tạo ra các cấu trúc vi xốp.

Bọt được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kinh tế, chẳng hạn như, trong các quá trình làm giàu quặng bằng phương pháp tuyển nổi. Trong các quặng nghiền (cỡ hạt từ 10^{-3} - 10^{-6} cm) các hạt phân cực của quặng (đất, đá,...) thấm nước tốt, các hạt không phân cực của kim loại màu (các dạng sunfua bạc, chì, đồng,...) thấm dầu tốt. Khi huyền phù của quặng nghiền được thêm chất tạo bọt thích hợp, người ta nhận được phần quặng quý tập trung trên lớp bề mặt, tách riêng phần quặng vô ích ở dưới.

(iv). Sol khí

Sol khí là hệ vi dị thể bao gồm pha phân tán là rắn hoặc lỏng và môi trường phân tán là khí. Sol khí có pha phân tán là lỏng được gọi là *mù* (nhũ tương khí), pha phân tán là rắn được gọi là *khói, bụi* (huyền phù khí). Kích thước của các hạt phân tán của các sol khí nằm trong giới hạn từ 10^{-7} - 10^{-4} m, kích thước của các hạt khói thuốc lá, bụi ximăng tương ứng bằng $1,7.10^{-7}$ - 10^{-6}m và $1,4.10^{-5}$

- $1,3.10^{-4}$m. Các đám mây mỏng rất cao là các hệ khói, bởi vì các hạt phân tán không phải là các giọt nước lỏng mà là các hạt nước rắn nhỏ li ti.

Sol khí cũng như sol lỏng có thể được điều chế bằng các phương pháp phân tán hoặc ngưng tụ

Trong thiên nhiên, người ta thấy các sol khí dưới dạng các đám khói từ miệng núi lửa, các vụ nổ,... đó là sự phân tán tự nhiên các chất rắn thành các bụi nhỏ có kích thước khác nhau trong không khí (sol khí đa phân tán). Sol khí được điều chế bằng phương pháp ngưng tụ thường có kích thước hạt đồng nhất. Khi ngưng tụ các hơi quá bão hoà bằng cách làm lạnh, hoặc khi ứng dụng các phản ứng hoá học để tạo khí hoặc tạo các sản phẩm lỏng,... người ta thường nhận được các sol khí đồng nhất.

Ngưng tụ hơi ở độ quá bão hoà nhỏ chỉ có thể thực hiện được khi trong hệ có mặt các tâm ngưng tụ (các hạt khói, bụi hoặc các ion,...) vì thế trong những trung tâm công nghiệp lớn, trong không khí luôn luôn sẵn có các tâm ngưng tụ (bụi, khói,...), nên người ta quan sát thấy số ngày mưa nhiều hơn ở các vùng khác.

Khác với sol lỏng, độ bền tập hợp của sol khí thực tế bằng không, bởi vì trên bề mặt của các hạt phân tán không có lớp điện tích kép, không có lớp vỏ solvat, không có màng hấp phụ dạng gel. Tuy nhiên, nhờ sự hấp phụ, với một mức độ nào đó, các ion, các phân tử khác nhau có trong không khí bởi bề mặt của các hạt rắn, do đó cũng tạo ra một độ bền tập hợp đáng kể cho các hệ sol khí. Nhiều hệ sol khí là độc hại, người ta không mong muốn sự tồn tại của chúng, do đó, phải tìm cách phá bỏ các sol khí. Có hai phương pháp thường được áp dụng:

- *Phương pháp điện*: electrophorese

Dưới một hiệu điện thế cao khoảng 90.000 - 100.000 V, các electron chuyển từ catot đến anot với một vận tốc khá lớn, làm ion hoá không khí, nhờ đó các hạt bụi tích điện và chuyển động nhanh tới các điện cực tương ứng để phóng điện, và sol khí bị phá huỷ.

- *Phương pháp cơ* phá các sol khí là lọc qua các thiết bị lọc đặc biệt được điều chế từ giấy, vật liệu xốp. Qua thiết bị lọc, các hạt bụi bị giữ lại, không khí đi qua. Sol khí được ứng dụng trong nông nghiệp để xông khói các vườn cây, diệt côn trùng dưới dạng mù, bụi, trong việc gây mưa nhân tạo, trong các phương pháp nén khí để phun sơn, phun nhũ kim loại, tạo mù nhiên liệu lỏng,...

(v). Sol rắn

Sol rắn là hệ vi dị thể bao gồm pha phân tán là rắn, lỏng hoặc khí và môi trường phân tán là rắn. Mặc dù sol rắn tồn tại khắp nơi trong thiên nhiên, đời sống và công nghiệp, nhưng những hệ đó

rất ít được nghiên cứu so với sol lỏng và sol khí. Một ví dụ cổ điển về sol rắn là thuỷ tinh hồng ngọc, nó được chế tạo từ vàng với hàm lượng 0,01% phân tán trong môi trường thuỷ tinh.

Các sol rắn được biết nhiều là: các men sứ, đá quý, (ví dụ: xaphia, hồng ngọc là các corindon được tạo màu bởi oxyt crom (hồng ngọc) và oxyt coban (xaphia), muối mỏ xanh do chứa natri kim loại ở dạng phân tán, các hợp kim khác nhau của kim loại, ví dụ morencit, trong đó pha phân tán là Fe_3C, môi trường phân tán là sắt, và thuỷ tinh bọt,...

Sol rắn cũng như sol lỏng có thể bị lão hoá theo thời gian, làm giảm độ phân tán của hệ, làm cho màu sắc của sol rắn biến đổi.

14.2. DUNG DỊCH HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ (CPT)

14.2.1. Các đặc điểm chính của hợp chất CPT

Những chất có phân tử bao gồm từ hàng trăm, hàng ngàn nguyên tử được gọi là *hợp chất CPT*. Các phân tử như thế được gọi là *phân tử lớn*. Các hợp chất CPT được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ và kinh tế: tơ sợi nhân tạo, da, xenlulozơ và dẫn xuất của xenlulozơ, các nhựa, chất dẻo, caosu tự nhiên và tổng hợp, thuỷ tinh hữu cơ,... Vai trò của các hợp chất CPT rất quan trọng trong cuộc sống và hoạt động của con người. Các chất CPT có các đặc điểm sau đây:

1. Phân tử có kích thước lớn với chiều dài khoảng $\sim 800.10^{-10}$m chiều dày khoảng $\sim 0,8.10^{-10}$m, kích thước đó còn lớn hơn kích thước của các hạt keo cỡ 10 lần. Vì thế khối lượng phân tử của hợp chất CPT đạt đến khoảng $\sim 10^{6}$g.mol^{-1}.

2. Vì lực liên kết giữa các phân tử lớn trong hợp chất CPT xấp xỉ và lớn hơn lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử nên các hợp chất CPT không bay hơi. Để bay hơi, trước hết các phân tử phải vượt qua một thềm năng lượng rất lớn để cắt đứt các liên kết với các phân tử khác. Vì thế không bao giờ thấy tồn tại các phân tử riêng rẽ của hợp chất CPT trong trạng thái khí. Trong dung dịch, các phân tử đó liên kết với nhau bằng các lớp solvat.

3. Vì lực liên kết giữa hai phân tử trong hợp chất CPT xấp xỉ lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử, do đó khi phân cắt các phân tử lớn đến kích thước hạt keo thì, vô hình trung, đã tạo nên những chất mới. Do đó, người ta đề ra một phươngpháp (phương pháp hoá - cơ) để điều chế các polyme mới bằng cách "nghiền" nhỏ đồng thời hai polyme, trong quá trình nghiền trộn đó, một polyme mới được hình thành từ hai polyme nguyên liệu bị phân cắt.

4. Căn cứ vào các tính chất đã biết có thể nhận thấy rằng, hợp chất CPT có khi thể hiện như là một chất lỏng, có khi lại thể hiện như là một chất rắn. Hợp chất CPT không tồn tại trong trạng

thái khí. Đối với nhiều hợp chất CPT, thường thấy tồn tại ở ba trạng thái vật lý: trạng thái thuỷ tinh, trạng thái đàn hồi cao và trạng thái lỏng nhớt.

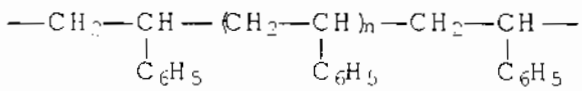
Nhiệt độ xảy ra sự chuyển trạng thái từ thuỷ tinh sang đàn hồi và ngược lại được gọi là *nhiệt độ thuỷ tinh*. Nhiệt độ xảy ra sự chuyển đổi trạng thái từ đàn hồi đến lỏng nhớt và ngược lại được gọi là *nhiệt độ chảy lỏng*. Các chất CPT có tính chất đàn hồi ở nhiệt độ phòng và giữ nguyên tính chất đó trong một khoảng nhiệt độ rộng, được gọi là CPT caosu.

Các chất CPT có thể được chia thành hai loại:

– CPT mạch cacbon (trong mạch chỉ có các nguyên tử cacbon)

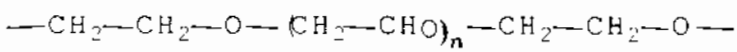
– CPT mạch nhiều nguyên tố (trong mạch, ngoài cacbon còn có các nguyên tố khác: O, N, S, Si, v.v...)

Mỗi một loại lại được phân thành các nhóm, CPT mạch cacbon gồm: a) các hợp chất có mạch bão hoà, ví dụ polyetylen $-CH_2-(CH_2)_2-CH_2-$ (trong đó, n: nguyên và dương); b) các hợp chất có mạch không bão hoà, ví dụ polybutadien, $-CH_2CH=CHCH_2-(CH_2CH=CHCH_2)_n-CH_2=CHCH_2-$ và c) các hợp chất có các gốc thơm (vòng thơm) trong mạch, ví dụ polystyrol:

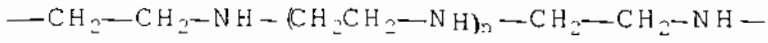


Các CPT có mạch nhiều nguyên tố gồm:

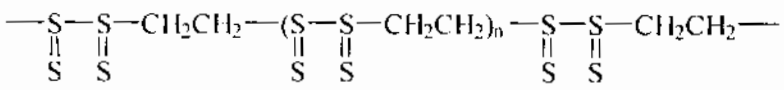
a) Các hợp chất chứa oxy, ví dụ các polyme ete đơn:



b) Các hợp chất chứa nitơ, ví dụ polyetylen imin:



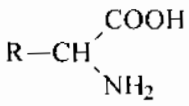
c) Các hợp chất có nguyên tử S trong mạch, ví dụ polytetrathioetylen:



v.v...

Ngoài ra, người ta còn thấy có các hợp chất CPT vô cơ. Ví dụ, lưu huỳnh đỏ $-S-(S)_n-S-$, polyphosphonitrilclorua $-PCl_2N-(PCl_2N)_n-PCl_2N-$, dung dịch muối của axit orthosilicic $Si(OH)_3O-[Si(OH)_2O]_n-O(OH)_3Si$, v.v...

Hợp chất CPT hữu cơ quan trọng nhất trong tất cả các quá trình hoạt động của sự sống là protit và protein. Phân tử của protit gồm một số aminoaxit kiểu:



liên kết với nhau bằng các lực hoá học (liên kết hoá trị).

Các protit tự nhiên là: albumin, có trong trứng gà, máu, sữa, v.v..., globulin, keratin, gelatin, v.v...

Theo hình dạng, protit được phân ra thành hai: dạng hình cầu và dạng hình sợi. Dạng hình sợi có tỷ số $\frac{a}{b}$ (a: chiều dài phân tử, b: chiều ngang) có khi đạt đến hàng ngàn. Nghĩa là, các protit hình sợi có cấu trúc thẳng và trong một chừng mực nào đó bị uốn cong. Các keratin, gelatin, miozin, v.v... có cấu trúc dạng này. Protit hình sợi không hoà tan trong nước ở nhiệt độ thường, nhưng có khả năng trương nở. Protit dạng cầu gồm các phân tử xoắn, cuộn, tỷ số $\frac{a}{b}$ chỉ khoảng 3 - 10 (ít khi 20). Các phân tử của dạng protit này có kích thước gần như kích thước các hạt keo. Các albumin, globulin, gemoglobin, pepcin,... thuộc dạng protit cầu. Chúng rất dễ tan trong nước.

14.2.2. Các đặc điểm của dung dịch hợp chất CPT (dung dịch CPT)

So sánh với dung dịch keo và dung dịch thực, dung dịch CPT có các đặc điểm sau đây:

1. Dung dịch CPT, cũng như dung dịch các phân tử nhỏ là dung dịch thực, nghĩa là, hệ một pha. Do đó, khác với dung dịch keo, sự hình thành của dung dịch CPT là tự diễn biến và vì thế đó là những hệ thuận nghịch và bền vững nhiệt động. Tuy nhiên, cơ chế hình thành dung dịch thực CPT và dung dịch phân tử nhỏ là khác nhau. Quá trình hoà tan các hợp chất CPT trong một chất lỏng (dung môi) phân tử thấp được xem như quá trình trộn lẫn hai chất lỏng, bởi vì hầu hết các hợp chất CPT được xem là các chất lỏng quá lạnh.

Cơ chế hoà tan tương hỗ giữa hai chất lỏng phân tử thấp tan lẫn không giới hạn được thừa nhận rằng, các phân tử của chất lỏng thứ nhất khuếch tán vào chất lỏng thứ hai với một tốc độ xác định, trong khi đó, các phân tử của chất lỏng thứ hai, có kích thước xấp xỉ với phân tử của chất lỏng

thứ nhất, nên cũng khuếch tán vào pha lỏng thứ nhất với một tốc độ tương tự, nghĩa là, xảy ra sự khuếch tán phân tử hai chiều. Quá trình hoà tan là tự diễn biến và một giai đoạn.

Quá trình hoà tan các hợp chất CPT vào chất lỏng có phân tử lớn được tiến hành qua các giai đoạn sau đây:

1) Trương nở các hợp chất CPT nhờ sự solvat hoá các phân tử lớn.

2) Trương nở của hợp chất CPT vì sự khuếch tán một chiều của các phân tử dung môi vào pha CPT.

3) Hoà tan các CPT.

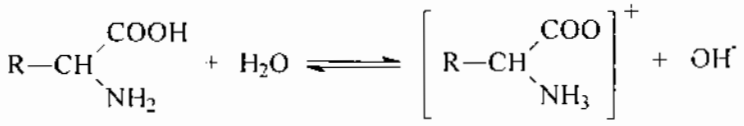
Như vậy, sự hoà tan các hợp chất CPT liên quan đến quá trình trương nở của CPT. Trong giai đoạn đầu tiên, các phân tử lớn bị bao phủ bởi một lớp vỏ solvat của các phân tử dung môi. Trong đó, thể tích của chất CPT tăng, còn thể tích chung của toàn hệ (hợp chất CPT + dung môi) giảm. Sự giảm thể tích của hệ khi hoà tan hợp chất CPT được gọi là hiện tượng *co ngót* (contraction). Sự co ngót thể tích là do các phân tử dung môi sắp xếp định hướng trong vỏ solvat đơn lớp (phân tử) và do sự thâm nhập của dung môi vào khoảng không gian giữa các CPT. Do đó, độ đặc khít của toàn hệ tăng lên.

Sự trương nở của hợp chất CPT xảy ra đáng kể trong giai đoạn thứ hai, trong giai đoạn này không xảy ra hiện tượng co ngót.

Giai đoạn thứ ba - giai đoạn hình thành một pha đồng thể, nghĩa là chuyển các hợp chất CPT vào trạng thái dung dịch thực. Giai đoạn này chỉ có thể xảy ra đối với các CPT, mà giữa chúng, không có các "liên kết cầu". Đối với các hợp chất CPT có liên kết cầu giữa các phân tử thì quá trình hoà tan chỉ dừng lại ở giai đoạn thứ hai, nghĩa là, các hợp chất CPT chỉ bị trương nở mà không tạo thành dung dịch. Caosu trong benzen, lòng trắng trứng trong nước... là các ví dụ về hợp chất CPT bị trương nở không giới hạn, còn caosu lưu hoá trong benzen - trương nở có giới hạn. Khác với dung dịch thực phân tử thấp, trong dung dịch CPT sự cân bằng, cụ thể là, sự biến đổi từ trạng thái quá bão hoà đến trạng thái bão hoà tiến hành rất chậm (vài tuần, vài tháng).

2. Sự phụ thuộc của cấu hình CPT vào pH. Tuỳ thuộc vào pH của môi trường mà một CPT có thể có cấu hình khác nhau.

Chẳng hạn, một protit trong môi trường axit phân ly theo kiểu một bazơ:



Trong môi trường kiềm, phân ly theo kiểu một axit:

Tại một pH nào đó (phụ thuộc vào từng protit cụ thể), mức độ phân ly của CPT theo axit và theo bazơ như nhau, do đó protit trung hoà điện tích. Trạng thái đó được gọi là trạng thái *đẳng điện*, pH ứng với trạng thái đẳng điện gọi là *pH đẳng điện* hoặc *điểm đẳng điện* (đđđ). Ví dụ, đđđ của casein là 4,6, của gelatin là 4,7. Tại đđđ, dọc theo chiều dài của phân tử protit số lượng điện tích âm và điện tích dương tương đương nhau, nên dưới tác dụng của sức hút tĩnh điện phân tử protit xoắn lại thành một cuộn nhỏ.

Trong môi trường pH thấp các phân tử protit phân ly theo kiểu bazơ, và do đó, dọc theo chiều dài phân tử chỉ có các điện tích dương, và do đó, xuất hiện tương tác đẩy, phân tử cuộn tròn lại được duỗi thẳng ra. Một hình ảnh tương tự được thấy trong môi trường pH cao (môi trường kiềm). Do sự biến thiên cấu hình của phân tử nên nhiều tính chất của dung dịch CPT cũng biến đổi theo. Ví dụ, độ nhớt của dung dịch CPT với cấu hình duỗi thẳng cao hơn độ nhớt của dung dịch CPT có cấu hình cuộn tròn ở cùng một nồng độ.

3. Độ bền của dung dịch CPT:

Như đã nói ở trên, sự hoà tan các hợp chất CPT là một quá trình tự diễn biến:

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S < 0$$

Hoặc: $\Delta H < T.\Delta S$

Nhưng do một nguyên nhân nào đó ΔS của dung dịch CPT biến đổi đến mức $\Delta H > T.\Delta S$ thì dung dịch trở nên không bền, và phân ly thành hai pha. Thoạt tiên, xuất hiện các giọt CPT riêng rẽ, sau đó, kết hợp lại thành một pha. Hiện tượng đó được quan sát khi hạ nhiệt độ của dung dịch CPT thấp hơn nhiệt độ tới hạn trên của sự hoà tan (điểm K hình 4-6, chương 4), hoặc khi thêm vào dung dịch CPT một chất lỏng khác không hoà tan CPT.

Trong những trường hợp đó, entropi của hệ phải giảm vì sự giảm khả năng phân tán của CPT trong dung dịch (độ trật tự của hệ tăng, xem mục entropi và độ trật tự của hệ, chương 2). Thực vậy, trong dung dịch loãng vô cùng và ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ của đường cong phân lớp, các phân tử (CPT) thực tế không tương tác lẫn nhau, không cản trở nhau chiếm các vị trí tự do trong không gian của hệ. Lúc đó, hệ có độ trật tự nhỏ nhất, entropi cực đại, thế đẳng áp G là cực tiểu, dung dịch ở trạng thái cân bằng, bền vững ($\Delta G = 0$, G_{min} hay $dG = 0$, $d^2G > 0$, chương 2).

Hạ nhiệt độ của dung dịch CPT hoặc thêm một chất lỏng không hoà tan tương ứng với việc tăng nồng độ CPT trong dung dịch, do đó, số khả năng phân bố tự do của CPT trong dung dịch giảm, và entropi của hệ giảm, cho đến khi $\Delta H > T.\Delta S$ hay $\Delta H - T.\Delta S > 0$, $\Delta G > 0$, nghĩa là, lúc đó, dung dịch CPT bị phá huỷ.

Khối lượng phân tử của CPT càng cao, thì hệ càng nhạy với các yếu tố làm mất cân bằng nhiệt động của hệ. Vì thế, khi giảm nhiệt độ của một dung dịch CPT gồm nhiều loại CPT có khối lượng phân tử khác nhau, thì thoạt tiên nhóm CPT lớn nhất được tách ra, sau đó đến các nhóm CPT nhỏ hơn..., nghĩa là, một hệ đa phân tán được phân chia thành các hệ đơn phân tán.

14.2.3. Một số tính chất cơ bản của dung dịch CPT

(i). Độ nhớt của dung dịch CPT

Khác với chất lỏng nguyên chất và dung dịch thực của các phân tử nhỏ, độ nhớt của các dung dịch thực CPT rất loãng cũng khá lớn, không tuân theo các định luật thông thường về độ nhớt áp dụng cho khí (phương trình *Newton*) và cho lỏng (phương trình *Poiseuille*).

Độ nhớt của dung dịch CPT thường được biểu diễn qua giá trị độ nhớt tương đối η_{td}:

$$\eta_{td} = \frac{\eta}{\eta_o}, \qquad (14\text{-}4)$$

trong đó: η: độ nhớt của dung dịch;

η_o: độ nhớt của dung môi.

Hoặc biểu diễn qua độ nhớt riêng η_r:

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 \qquad (14\text{-}5)$$

Hoặc qua độ nhớt rút gọn:

$$\eta_{rg} = \frac{\eta_r}{C}, \qquad (14\text{-}6)$$

trong đó: η_r: độ nhớt riêng;

C: nồng độ, mol/l.

Hoặc qua độ nhớt đặc trưng:

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_r}{C} \qquad (14\text{-}7)$$

Sự phụ thuộc của $[\eta]$ của dung dịch CPT với khối lượng phân tử M được biểu diễn bởi công thức *Standinger*:

$$[\eta] = \mathbf{K.M^{\alpha}}, \qquad (14\text{-}8)$$

trong đó, K - hằng số đặc trưng cho một dãy đồng đẳng của polyme trong một dung môi đã cho.

α - đại lượng đặc trưng mức độ "co cuốn" của CPT trong dung dịch (đối với phân tử cứng, hình que $\alpha = 1$, đối với phân tử dẻo có dạng gần như hình cầu $\alpha = 0,5$).

Đối với một dãy đồng đẳng polyme, các giá trị K và α được xác định như sau: chọn lấy 2 polyme trong dãy đồng đẳng cần nghiên cứu, xác định khối lượng phân tử của hai polyme đó bằng phương pháp thích hợp (ví dụ, phép nghiệm lạnh, áp suất thẩm thấu...) biết M_1 và M_2.

Tiếp đến, xác định η_r của hai polyme đó tại P, T = const và ở các nồng độ C khác nhau. Xây dựng đồ thị $\frac{\eta_r}{C} = \varphi(C)$ và ngoại suy đến $C \to 0$ để xác định $[\eta_1]$ và $[\eta_2]$. Như vậy, ta có:

$$[\eta_1] = K.M_1^{\alpha}$$
$$[\eta_2] = K.M_2^{\alpha}$$

Từ đó sẽ xác định được K và α,

Biết K và α, có thể xác định khối lượng phân tử và hình dạng của bất kỳ polyme khác trong dãy đồng đẳng đó.

Ví dụ: dung dịch xenlulozơ amoniac đồng ở 298K và 1 atm có $K = 0,85.10^{-5}$ và $\alpha = 0,81$, dung dịch rượu polyvinyl trong nước ở 323K và 1 atm có $K = 5,9.10^{-5}$ và $\alpha = 0,67$.

Từ các số liệu đó có thể xác định được rằng, phân tử xenlulô có cấu trúc cứng và có dạng gần như hình que, còn phân tử của polyvinyl có cấu trúc dẻo và dạng cuộn xoắn.

(ii). Áp suất thẩm thấu

Ở mỗi nhiệt độ áp suất thẩm thấu của dung dịch CPT phụ thuộc nồng độ C dung dịch theo phương trình:

$$\Pi = \frac{R.T}{M}.C + b.C^2 \qquad (14\text{-}9)$$

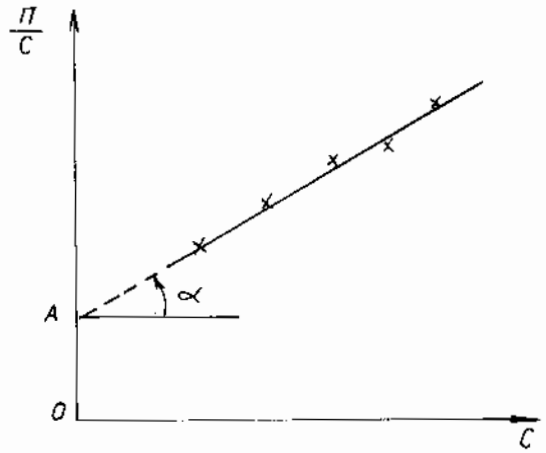
Trong (14-9) hằng số b đặc trưng cho sự sai khác giữa phương trình *Van't Hoff* (xem mục iv, 13.2.1) và phương trình (14-9). Hằng số hiệu chỉnh này biểu thị sự tăng Π của dung dịch CPT mạnh hơn dung dịch phân tử nhỏ. Điều đó được giải thích bởi lý do CPT bị solvat hoá mạnh. Vì solvat hoá mà một lượng lớn các phân tử dung môi đã nằm trong vỏ solvat gắn liền với các phân tử chất tan, còn lượng các phân tử dung môi tự do đóng vai trò của môi trường phân tán bị giảm đi, do đó, vô hình chung, nồng độ chất tan tăng lên.

Phương trình (14-9) có thể viết dưới dạng:

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{R.T}{M} + b.C \qquad (14\text{-}10)$$

Như vậy $\frac{\Pi}{C}$ là hàm bậc nhất của C.

Biểu diễn (14-10) bằng đồ thị "$\frac{\Pi}{C}$-C" có thể xác định được $\frac{RT}{M}$ và b. (hình 14-14).



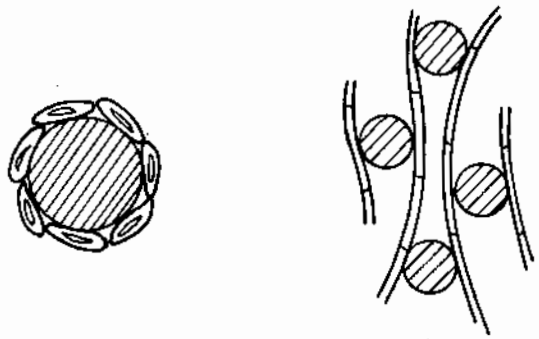
Hình 14-14. Sự phụ thuộc $\frac{\Pi}{C}$ vào nồng độ dung dịch.

$tg\alpha = b$

$OA = \frac{R.T}{M}$

Từ giá trị thực nghiệm OA, có thể xác định được M - khối lượng phân tử của CPT.

(iii). Tính chất bảo vệ của dung dịch CPT



Hình 14-15. Sơ đồ bảo vệ keo kỵ lỏng bằng các CPT bị solvat hoá mạnh:
a: bảo vệ tốt; b: tạo thành gel.

Dung dịch CPT được dùng làm chất bảo vệ keo kỵ lỏng và các hệ phân tán thô: huyền phù, nhũ tương, bọt...

Do được CPT bảo vệ, ngưỡng keo tụ của các hệ keo kỵ lỏng bằng các chất điện ly tăng lên. Thậm chí, trong một số trường hợp, keo kỵ lỏng trở thành một hệ bền vững nhiệt động.

- *Cơ chế bảo vệ*

Các hạt keo kỵ lỏng hấp phụ lên bề mặt những CPT đã bị solvat hoá mạnh. Do đó hạt keo kỵ lỏng có một vỏ solvat mới "dày" hơn bao bọc, làm cho keo bền lúc va chạm (hình 14-15a).

Khi sử dụng CPT để bảo vệ keo kỵ lỏng cần lưu ý:

– Nếu CPT có khả năng phân ly, mang điện tích thì CPT phải cùng dấu với điện tích của keo. Ví dụ: CPT điện tích dương chỉ bảo vệ được keo dương và ngược lại.

– Nếu CPT có kích thước quá lớn và có cấu hình thẳng dài thì hệ keo kỵ lỏng dễ bị chuyển thành một khối gel, mỗi hạt đóng vai trò một cầu nối, nối liền các CPT (hình 14-15.b)

- *Chỉ số bảo vệ*

Đặc trưng cho khả năng bảo vệ keo kỵ lỏng của CPT được xác định bởi các chỉ số bảo vệ đối với các keo kim loại vàng, sắt, hồng ngọc, v.v...

Chỉ số vàng (chỉ số bảo vệ của CPT đối với keo vàng) được định nghĩa như sau: đó là khối lượng CPT tối thiểu (mg) cần phải thêm vào 10 ml keo vàng trong nước (nồng độ khối lượng 0,006%) đủ để ngăn cản sự chuyển màu từ đỏ sang tím do bị keo tụ bởi 1 ml dung dịch NaCl 10%.

Bảng 14-2 đưa ra một vài ví dụ. Chỉ số bảo vệ các keo theo kim loại khác cũng được định nghĩa tương tự.

Bảng 14-2. Chỉ số bảo vệ keo của CPT

CPT bảo vệ	Chỉ số vàng (mg)	Chỉ số hồng ngọc (mg)
Galatin	0,008	2,50
Casein	0,1	0,40
Hemoglobin	0,05	0,80
Albumin	0,15	2,00
Tinh bột	25,0	0,002

(iv). Sự kết muối

Đó là hiện tượng khi thêm vào dung dịch CPT một lượng muối trung hoà (các chất điện ly mạnh), thì CPT bị tách khỏi dung dịch. Nếu CPT là hệ đa phân tán thì nhóm đồng đẳng có phân tử lượng lớn hơn sẽ được tách ra trước, nhóm có phân tử lượng nhỏ hơn tách sau.

Nguyên nhân là do các ion của muối solvat hoá mạnh, tước bỏ dần vỏ dung môi của CPT trong dung dịch, các ion sovat hoá càng mạnh thì sự kết muối càng tốt.

Trong dung dịch nước, khả năng kết muối của các ion chất điện ly được sắp xếp theo trật tự sau:

Đối với anion:

$$SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-$$

Với cation:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

Như vậy, xét về hiện tượng thì sự kết muối của dung dịch CPT cũng giống như sự keo tụ của keo kỵ lỏng, nhưng bản chất là khác nhau. Sự keo tụ của keo kỵ lỏng liên quan nhiều đến điện thế ξ bề mặt hạt keo, sự kết muối của dung dịch CPT là do giảm khả năng solvat hoá của các CPT

và quá trình có thể thuận nghịch. Khi thẩm tích hết các muối gây ra sự kết muối thì, các CPT sẽ hoà tan trở lại như ban đầu.

(v). Sự hình thành gel

Gel là một trạng thái lỏng hoá rắn, được tạo thành từ các hệ keo hoặc các dung dịch CPT. Gel có cấu trúc mạng không gian chứa đựng trong nó phần còn lại của chất lỏng sau khi hình thành mạng.

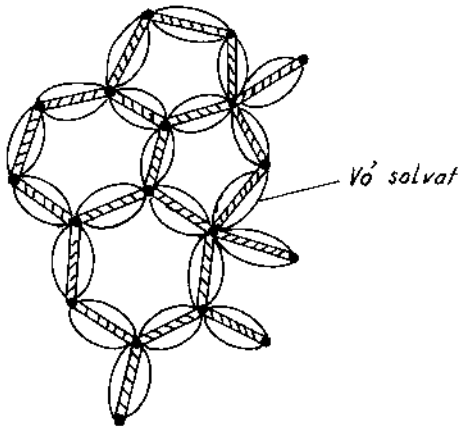
Gel được hình thành từ dung dịch CPT được gọi là *thạch*.

Quá trình biến đổi một dung dịch keo hoặc dung dịch CPT thành gel (hoặc thạch) khác với quá trình keo tụ, và được gọi là quá trình *keo tụ cấu trúc*.

Trong keo tụ thường dung dịch keo bị phân thành hai pha: môi trường lỏng phân tán và pha rắn phân tán. Trong keo tụ cấu trúc không xảy ra sự phân riêng hai pha như thế, toàn bộ khối dung dịch chuyển vào trạng thái rắn, tại bất cứ điểm nào của hệ nồng độ của pha phân tán hoặc của hợp chất CPT đều như nhau và không biến đổi.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ cấu trúc là: kích thước và hình dáng của hạt keo, của CPT; nồng độ của pha phân tán, của các chất CPT; nhiệt độ, thời gian và nồng độ chất điện ly.

Điều kiện cần thiết để dẫn đến sự tạo gel là phải có bất đối xứng hình dáng của hạt keo hoặc của phân tử lớn của hợp chất CPT (hình dũa, hình kim, hình cánh hoa,...). Sự bất đối xứng càng lớn, dung dịch keo và dung dịch CPT càng dễ chuyển vào trạng thái gel, ngay cả khi nồng độ thấp. Các vị trí cuối và đầu của các hạt keo dạng hình dũa, hình kim, các vị trí rìa của các hạt hình cánh hoa có độ dày vỏ solvat mỏng và thế ξ nhỏ so với các vị trí khác. Vì thế trong quá trình tạo gel (thạch) các hạt có cấu hình bất đối xứng kết hợp với nhau qua các vị trí đó, tạo ra mạng cấu trúc không gian (hình 14-16), mỗi một hốc mạng chứa đầy chất lỏng ổn định. Như vậy để tạo thành gel (thạch) cần phải có điều kiện: các hạt keo hoặc các phân tử của hợp chất CPT phải vừa có các phần không bị solvat hoá và vừa có các phần bị solvat hoá mạnh. Nồng độ của pha phân tán (của hợp chất CPT) càng lớn, các hạt càng va chạm nhau nhiều hơn, và do đó, tốc độ hình thành cấu trúc mạng không gian càng lớn. Ví dụ, dung dịch nồng độ 2% gelatin và lớn hơn có thể chuyển thành gel (thạch) ở nhiệt độ phòng, dung dịch gelatin 0,5% và loãng hơn thế không thể chuyển sang dạng gel (thạch). Nồng độ tối thiểu để hệ keo và dung dịch CPT có thể chuyển sang dạng gel (thạch) tùy thuộc vào bản chất của hệ. Ví dụ, sol axit silicic tạo gel ở nồng độ không nhỏ hơn 3%, dung dịch aga-aga tụ gel ở nồng độ 0,1%.



Hình 14-16. Sơ đồ tạo gel (thạch).

- Quá trình tạo gel có thể được mô tả như sau:

Hệ keo, dung dịch CPT $\leftrightharpoons$ gel

Nghĩa là, tuỳ thuộc điều kiện các hệ keo, dung dịch CPT có thể chuyển thành gel. Ngược lại, tuỳ vào các yếu tố khác nhau, hệ gel có thể chuyển về dung dịch keo hoặc dung dịch CPT.

Những hệ keo ưa lỏng hoặc dung dịch CPT trong điều kiện ổn định có thể chuyển thành gel. Khi khối gel chịu tác động cơ học phá vỡ các liên kết trong mạng lưới không gian, thì hệ gel có thể trở lại trạng thái dung dịch keo hoặc dung dịch CPT. Khi ngừng tác động cơ học thì khối gel lại được phục hồi. Sự biến đổi thuận nghịch như thế được gọi là hiện tượng *xúc biến*.

Khi nâng cao nhiệt độ, cường độ chuyển động nhiệt của các hạt keo tăng, liên kết giữa chúng yếu đi. Vì thế khi nhiệt độ tăng, gel có thể chuyển thành sol. Khi nhiệt độ giảm, sol lại chuyển về gel.

- Chất điện ly cũng ảnh hưởng đến quá trình tạo gel. Một số ion có tác động tăng nhanh quá trình tạo gel, một số ion khác thì ngược lại, làm chậm hoặc loại bỏ hoàn toàn quá trình tạo gel.

Ví dụ, trong điều kiện tiêu chuẩn, dung dịch nước gluten 5% tụ gel trong khoảng 50 phút, khi có mặt của ion SO_4^{-2} tụ gel trong khoảng 25 phút, với các ion CNS^- dung dịch trên không tụ gel. Bởi vì, SO_4^{-2} khử solvat hoá mạnh các phân tử gluten, làm dễ dàng cho quá trình tụ gel, còn CNS^- thúc đẩy sự solvat hoá các phân tử gluten, đến mức chúng không thể tạo ra mạng liên kết không gian, do đó không tụ gel.

Quá trình tụ gel (thạch) chỉ xảy ra trong điều kiện: các chất điện ly thêm vào dung dịch keo hoặc dung dịch CPT có tác dụng khử solvat hoá hạt keo (hoặc phân tử của hợp chất CPT) tại một số vị trí nào đó (hai đầu phân tử, điểm mút...). Nếu khi thêm chất điện ly vào dung dịch keo hoặc dung dịch CPT các hạt keo hoặc các CPT bị khử solvat hoá toàn bộ lớp vỏ solvat thì sẽ xảy ra sự keo tụ thường hoặc sự kết muối, nghĩa là phân riêng thành hai pha, mà không tạo gel. Quá trình tạo gel không xảy ra tức thời mà với một tốc độ nào đó phụ thuộc vào nồng độ pha phân tán, vào bản chất và nồng độ của các ion chất điện ly đưa vào dung dịch.

- Phụ thuộc vào bản chất của các chất tạo thành gel, người ta phân chia gel thành gel cứng và gel mềm. Gel cứng được tạo thành từ các hạt keo chắc $[SiO_2]_m$, $[TiO_2]_m$, $[V_2O_5]_m$,... Loại này khi thêm nước hoặc sấy khô bớt nước thể tích của gel biến đổi không đáng kể. Gel mềm được tạo thành từ các hợp chất CPT có các phân tử dài và linh động (gelatin, aga-aga, caosu,...). Khi thêm nước hoặc sấy bớt nước thể tích của loại gel này biến đổi rất nhiều, vì thế loại này có khả năng trương nở: trương nở giới hạn và không giới hạn.

Gel và thạch có những tính chất đặc trưng riêng và có nhiều ứng dụng trong thực tế, trong công nghiệp, nhất là trong công nghiệp dược phẩm, thực phẩm và công nghiệp vải, tơ sợi nhân tạo...

CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Giới thiệu về chất hoạt động bề mặt, cho ví dụ?

2. Định nghĩa về nồng độ mixen tới hạn. Giải thích sự ảnh hưởng của nồng độ mixen tới hạn đến các tính chất hoá lý của dung dịch chất HĐBM.

3. Phân tích biểu đồ pha của hệ "nước-xà phòng kali"

4. Nêu các ứng dụng chính của các chất HĐBM.

5. Định nghĩa về hệ huyền phù. Nguyên tắc và biện pháp chế tạo một hệ huyền phù bền.

6. Định nghĩa về hệ nhũ tương. Nguyên tắc và biện pháp chế tạo một hệ nhũ tương bền.

7. Định nghĩa về hệ bọt. Nguyên tắc làm bền hệ bọt.

8. Định nghĩa hệ sol khí, sol lỏng, sol rắn. Cho vài ví dụ minh hoạ.

9. Trình bày các đặc điểm chính của hợp chất CPT.

10. Trình bày về sự giống và khác nhau của dung dịch thực phân tử thấp và dung dịch CPT.

11. Giải thích sự biến đổi cấu hình của CPT phụ thuộc vào pH.

12. Định nghĩa trạng thái gel của dung dịch keo, yếu tố nào quyết định sự hình thành trạng thái gel.

PHỤ LỤC

Bảng 1. Các đơn vị cơ sở hệ đo lường quốc tế SI

Đại lượng vật lý	Ký hiệu thường dùng	Tên	Ký hiệu theo đơn vị SI
Độ dài	l	met	m
Khối lượng	m	kilogam	kg
Thời gian	t	giây	s
Cường độ dòng điện	I	Ampe	A
Nhiệt độ	T	kelvin	K
Lượng chất	n	mol	mol

Bảng 2. Các đơn vị dẫn xuất của hệ đo lường quốc tế SI

Đại lượng vật lý	Ký hiệu thường dùng	Tên đơn vị	Ký hiệu đơn vị	Biểu diễn theo đơn vị SI
Tần số	ν	hertz	Hz	s^{-1}
Lực	F	newton	N	$m.kg.s^{-2}$
Áp suất	P	pascal	Pa	$N.m^{-2}$
Nhiệt lượng	E, Q, ...	joul	J	N.m
Điện lượng	Q	coulomb	C	s.A
Điện thế	E, U, ...	volt	V	$J.A^{-1}.s^{-1}$
Độ từ cảm	B	tesla	T	$V.s.m^{-2}$
Độ từ cảm	B	gauss	Gs	$10^{-4}.T$
Độ dài	l	fermi	F	$10^{-15}.m$
Độ dài	l	angstrom	Å	$10^{-10}.m$
Từ trường	H	oersted	Oe	$79,57.A.m^{-1}$
Thông lượng từ	ϕ	maxwell	Mx	$10^{-8}.Wb$
Thời gian	t	phút	min	60s
Thời gian	t	giờ	h	3600s

Bảng 3. Sự chuyển đổi giữa các đơn vị đo năng lượng

	J	erg	cal	eV	cm^{-1}
1 joul	1	10^{7}	0,239	$6,242.10^{18}$	$5,035.10^{22}$
1 erg	10^{-7}	1	$2,39.10^{-8}$	$6,242.10^{11}$	$5,035.10^{15}$
1 cal	4,184	$4,184.10^{7}$	1	$2,612.10^{19}$	$2,107.10^{23}$
1 eV	$1,602.10^{-19}$	$1,602.10^{-12}$	$3,829.10^{-20}$	1	8065,5
1 cm^{-1}	$1,986.10^{-23}$	$1,986.10^{-16}$	$4,746.10^{-24}$	$1,239.10^{-4}$	1

Bảng 4. Sự chuyển đổi giữa các đơn vị đo áp suất

	Pa	bar	atm	torr (mmHg)	$kG.cm^{-2}$ *
1 pascal	1	10^{-5}	$9,869.10^{-6}$	$7,5006.10^{-3}$	$1,0197.10^{-5}$
1 bar	10^{5}	1	0,9869	750,06	1,0197
1 atmosphe	101,325	1,01325	1	760	1,0332
1 torr	133,32	$1,3332.10^{-3}$	$1,3158.10^{-3}$	1	$1,3595.10^{-3}$
1 $KG.cm^{-2}$	98066,5	0,98066	0,96781	735,55	1

*: kG = kilogam lực

Bảng 5. Giá trị hằng số khí R ứng với các đơn vị khác nhau

Đơn vị	J/mol.độ	erg/mol.độ	l.atm/mol.độ	cal/mol.độ	kG.m/mol.độ
R	8,3143	$8,3143.10^{7}$	0,082057	1,98725	0,8478

Bảng 6. Các đại lượng nhiệt động của đơn chất, hợp chất và các ion trong dung dịch nước

ΔH^0_{298} - *biến thiên entanpi (hiệu ứng nhiệt) khi tạo thành hợp chất từ các đơn chất trong điều kiện tiêu chuẩn.*

ΔG^0_{298} - *biến thiên thế đẳng nhiệt - đẳng áp khi tạo thành các ion ở dạng hydrat hoá (solvat hoá) từ các đơn chất.*

S^0_{298} - *giá trị entropi tiêu chuẩn* Cp^0 - *nhiệt dung đẳng áp*

Công thức tính nhiệt dung trong các khoảng nhiệt độ khác nhau dựa theo các hệ số đã cho trong bảng:

$$Cp^0 = a_0 + a_1.T + a_{-2}.T^{-2}$$

$$Cp^0 = a_0 + a_1.T + a_2.T^2 + a_3.T^3$$

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}			Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}		
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
I. Đơn chất															
1	Ag (tt)	0	42,69	23,97	5,28	-0,25	25,48	0	10,20	5,73	1,26	-0,06	6,09	237-1234	1
2	Al (tt)	0	28,31	20,67	12,39	-	24,34	0	6,77	4,94	2,96	-	5,82	298-933	2
3	As (tt)	0	35,1	21,9	9,29	-	24,64	0	8,4	5,23	2,22	-	5,89	298-1100	3
4	An (tt)	0	47,45	23,68	5,19	-	25,23	0	11,34	5,66	1,24	-	6,03	298-1336	4
5	B (tt)	0	5,87	6,44	18,4	-	11,96	0	1,40	1,54	4,40	-	2,86	273-1200	5
6	Ba-α	0	(64,9)	22,26	13,8	-	26,36	0	(15,52)	5,32	3,30	-	6,30	298-643	6
7	Ba-β	-	-	10,45	29,3	-	-	-	-	2,50	7,00	-	-	643-983	7
8	Be (tt)	0	9,54	19,0	8,87	-3,43	16,44	0	2,28	4,54	2,12	-0,82	3,93	298-1173	8
9	Bi (tt)	0	56,9	18,79	22,59	-	25,52	0	13,6	4,49	5,40	-	6,10	298-544	9
10	Br (k)	111.84	174,90	-	-	-	20,79*	26,73	41,80	-	-	-	4,97*	-	10
11	Br^- (k)	-218.86	163,38	-	-	-	20,79*	-52,31	39,05	-	-	-	4,97*	-	11
12	Br_2 (l)	0	152,3	-	-	-	75,71	0	36,4	-	-	-	18,10	298	12
13	Br_2 (k)	30.92	245,35	37,20	0,71	-1,19	36,0	7,39	58,64	8,89	0,17	-0,28	8,60	298-1500	13
14	C (kim cương)	1.897	2,38	9,12	13,22	-6,19	6,07	0,453	0,568	2,18	3,16	-1,48	1,45	298-1200	14
15	C (graphit)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	8,53	0	1,37	4,10	1,02	-2,10	2,04	298-2300	15
16	Ca-α	0	41,62	22,2	13,9	-	26,28	0	9,95	5,31	3,33	-	6,28	273-713	16
17	Cd-α	0	51,76	22,22	12,30	-	25,90	0	12,37	5,31	2,94	-	6,19	273-594	17
18	Cl (k)	121.3	165,09	23,14	-0,67	-0,96	21,84	29,0	39,46	5,53	-0,16	-0,23	5,22	298-2000	18
19	Cl^-	-233.6	153,25	-	-	-	20,79*	-55,84	36,63	-	-	-	4,97*	-	19
20	Cl_2 (k)	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	33,84	0	53,30	8,77	0,25	-0,60	8,09	273-1500	20
21	Co-α	0	30,04	21,38	14,31	-0,88	24,6	0	7,18	5,11	3,42	-0,21	5,88	298-650	21

* Nhiệt dung không phụ thuộc nhiệt độ (tt): tinh thể (k): khí (l): lỏng

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}			Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}		
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$			
22	Cr (tt)	0	23,76	24,43	9,87	-3,68	23,35	0	5,68	5,84	2,36	-0,88	5,58	298-1823	22
23	Cs (tt)	0	84,35	-	-	-	31,4	0	20,16	-	-	-	7,50	298-303	23
24	Cu (tt)	0	33,30	22,64	6,28	-	24,51	0	7,96	5,41	1,50	-	5,86	298-1356	24
25	D (k)	221,68	123,24	-	-	-	20,79*	52,98	29,46	-	-	-	4,97*	-	25
26	D_2 (k)	0	144,9	27,40	4,30	-0,40	29,20	0	34,60	6,55	1,03	-.096	6,98	500-2000	26
27	F (k)	79,51	158,64	-	-	-	22,74	19,00	37,92	-	-	-	5,44	298	27
28	F^- (k)	-259,7	145,47	-	-	-	20,79*	-62,07	34,77	-	-	-	4,97*	-	28
29	F_2 (k)	0	202,9	34,69	1,84	-3,35	31,32	0	48,6	8,29	0,44	-0,80	7,49	273-2000	29
30	Fe-α	0	27,15	19,25	21,0	-	25,23	0	6,49	4,60	5,02	-	6,03	298-700**	30
31	Ga (tt)	0	41,09	-	-	-	26,10	0	9,8	-	-	-	6,24	298	31
32	Ge (tt)	0	42,38	23,8	16.8	-	(28,8)	0	10,1	5,69	4,02	-	(6,88)	298-1213	32
33	H (k)	217,98	114,6	-	-	-	20,79*	52,098	27,39	-	-	-	4,97*	-	33
34	H^+ (k)	1536,2	108,84	-	-	-	20,79*	367,16	26,01	-	-	-	4,97*	-	34
35	H^- (k)	125,08	108,84	-	-	-	20,79*	33,39	26,01	-	-	-	4,97*	-	35
36	H_2 (k)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,83	0	31,21	6,52	0,78	0,12	6,89	298-3000	36
37	HD (k)	0,155	143,7	25,93	4,50	2,80	29,20	0,037	34,34	6,19	1,08	0,67	6,98	500-2000	37
38	Hg (l)	0	76,1	-	-	-	27,82	0	18,2	-	-	-	6,65	298	38
39	Hg (k)	60,83	174,9	-	-	-	20,79*	14,54	41,80	-	-	-	4,97*	-	39
40	I (k)	106,76	180,7	-	-	-	20,79*	25,52	43,18	-	-	-	4,97*	-	40
41	I^- (k)	-195,00	169,2	-	-	-	20,79*	-46,61	40,43	-	-	-	4,97*	-	41
42	I_2 (tt)	0	116,73	40,12	49,79	-	54,44	0	27,9	9,59	11,90	-	13,01	298-387	42
43	I_2 (k)	62,24	260,58	37,40	0,59	-0,71	36,9	14,88	62,28	8,94	0,14	-0,17	8,82	298-3000	43
44	In (tt)	0	(58,1)	20,26	21,6	-	26,7	0	(13,9)	4,84	5,16	-	6,39	298-430	44
45	K (tt)	0	64,35	-	-	-	29,96***	0	15,38	-	-	-	7,18***	298-336	45
46	Li (tt)	0	28,03	12,76	35,98	-	23,64	0	6,70	3,05	8,60	-	5,65	273-454	46
47	Mg (tt)	0	32,55	22,3	10,64	-0,42	24,8	0	7,78	5,33	2,54	-0,10	5,93	298-923	47
48	Mn-α	0	31,76	23,85	14,14	-1,59	26,32	0	7,59	5,70	3,38	-0,38	6,29	298-1000	48
49	Mo (tt)	0	28,58	22,93	5,44	-	23,75	0	6,83	5,48	1,30	-	5,68	298-1800	49

* Nhiệt dung không phụ thuộc nhiệt độ

** Nhiệt dung thực của sắt:

Nhiệt độ, K	700	800	900	1000
J/mol.độ	34.52	38.62	44.94	57.74
cal/mol.độ	8.25	9.23	10.74	13.80

*** Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ			Cp^0_{298}	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ			Cp^0_{298}	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$					
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
50	N_2 (k)	0	191,5	27,87	4,27	-	29,10	0	45,77	6,66	1,02	-	6,96	298-2500	50
51	Na (tt)	0	51,42	20,92	22,43	-	28,22	0	12,29	5,0	5,36	-	6,74	298-371	51
52	Ni-α	0	29,86	16,99	29,46	-	26,05	0	7,14	4,06	7,04	-	6,20	298-630	52
53	O (k)	249,18	160,95	-	-	-	21,90	59,56	38,47	-	-	-	5,24	298	53
54	O^+ (k)	1568,8	154,85	-	-	-	20,79*	374,95	37,01	-	-	-	4,97*	-	54
55	O^- (k)	101,43	157,69	-	-	-	21,67	24,24	37,69	-	-	-	5,18	298	55
56	OH (k)	38,96	183,64	-	-	-	29,89	3,31	43,89	-	-	-	7,14	298	56
57	OH^+ (k)	1317,2	182,66	-	-	-	29,12	314,81	43,66	-	-	-	6,96	298	57
58	OH^- (k)	-134,53	171,42	-	-	-	29,12	-32,15	40,97	-	-	-	6,96	298	58
59	O_2 (k)	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	29,36	0	49,00	7,52	0,81	-0,90	7,02	298-3000	59
61	P (trắng)	0	44,35	-	-	-	23,22**	0	10,6	-	-	-	5,55**	273-317	61
62	P (đỏ)	-18,41	(22,8)	19,83	16,32	-	20,83	-4,4	(5,46)	4,74	3,90	-	4,98	298-800	62
63	P_2 (k)	141,5	218,1	35,86	1,15	-3,68	31,92	33,8	52,1	8,57	0,28	-0,88	7,63	273-2000	63
63	P_2 (k)	141,5	218,1	35,86	1,15	-3,68	31,92	33,8	52,1	8,57	0,28	-0,88	7,63	273-2000	63
64	Pb (tt)	0	64,9	23,93	8,70	-	26,82	0	15,5	5,72	2,08	-	6,41	273-600	64
65	Pt (tt)	0	41,8	24,02	5,61	-	26,57	0	10,0	5,74	1,34	-	6,35	298-1800	65
66	Rb (tt)	0	(76,2)	-	-	-	30,42**	0	(18,2)	-	-	-	7,27**	273-312	66
67	S (đơn tà)	0,30	32,55	14,90	29,08	-	23,64	0,07	7,78	3,56	6,95	-	5,65	368-392	67
68	S (hình thoi)	0	31,88	14,98	26,11	-	22,60	0	7,62	3,58	6,24	-	5,40	273-368,6	68
69	S_2 (k)	(129,1)	227,7	36,11	1,09	-3,52	32,47	(30,9)	54,4	8,63	0,26	-0,84	7,77	273-2000	69
70	Sb (tt)	0	(45,69)	23,1	7,28	-	25,43	0	(10,92)	5,52	1,74	-	6,08	298-903	70
71	Sc (tt)	0	42,44	18,95	23,01	-	25,36	0	10,15	4,53	5,50	-	6,06	273-493	71
72	Si (tt)	0	18,72	24,02	2,58	-4,23	19,8	0	4,5	5,74	0,62	-1,01	4,73	273-1174	72
73	Sn (trắng)	0	51,4	18,49	26,36	-	26,36	0	12,3	4,42	6,30	-	6,30	273-505	73
74	Sr (tt)	0	54,4	23,43	5,73	-	25,1	0	13,0	5,60	1,37	-	6,0	298-508	74
75	Te (tt)	0	49,71	23,8	6,28	-	25,6	0	11,88	5,69	1,5	-	6,11	273-620	75
76	Th (tt)	0	53,39	21,67	19,0	-	27,33	0	12,76	5,18	4,54	-	6,53	298-1500	76
77	Ti-α	0	30,66	22,09	10,04	-	25,0	0	7,33	5,28	2,4	-	5,98	298-1155	77
78	Tl-α	0	64,22	22,01	14,48	-	26,40	0	15,35	5,26	3,46	-	6,3	273-505	78
79	U (tt)	0	50,33	14,18	33,56	2,93	27,5	0	12,03	3,39	8,02	0,7	6,57	298-935	79
80	W (tt)	0	32,76	24,02	3,18	-	24,8	0	7,8	5,74	0,76	-	5,93	273-2000	80
81	Zn (tt)	0	41,59	22,38	10,04	-	25,48	0	9,94	5,35	2,4	-	6,09	273-693	81
82	Zr-α	0	38,9	28,58	4,69	-3,81	25,15	0	9,3	6,83	1,12	-0,91	6,01	298-1135	82

* Nhiệt dung không phụ thuộc vào nhiệt độ
** Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ			Cp^0_{298}	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ			Cp^0_{298}	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$					
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$			
II. Hợp chất vô cơ															
83	AgBr (tt)	-99,16	107,1	33,18	64,43	-	52,38	-23,7	25,6	7,93	15,40	-	12,52	298-691	83
84	AgCl (tt)	-126,8	96,07	62,26	4,18	-11,30	50,78	-30,3	22,96	14,88	1,00	-2,70	12,14	273-725	84
85	AgI-α	(-64,2)	114,2	24,35	100,8	-	54,43	(-15,34)	27,3	5,82	24,10	-	13,01	273-423	85
86	$AgNO_3$-α	-120,7	140,9	36,65	189,1	-	(93,05)	-28,85	33,68	8,76	45,2	-	(22,24)	273-433	86
87	Ag_2O (tt)	-30,56	121,7	55,48	29,46	-	65,56	-7,30	29,1	13,26	7,04	-	15,67	298-500	87
88	Ag_2S-α	(-33,2)	(140,6)	42,38	110,5	-	75,31	(-7,93)	(33,6)	10,13	26,4	-	18,0	273-448	88
89	Ag_2SO_4 (tt)	-713,1	199,9	96,7	117	-	131,4	-170,4	47,8	23,1	27,9	-	31,4	298-597	89
90	$AgBr_3$ (tt)	-526,2	184	78,41	78,08	-	102,5	-125,76	44,0	18,74	18,66	-	24,5	298-370	90
91	$AgCl_3$ (tt)	679,4	167,0	55,44	117,15	-	89,1	-166,8	39,9	13,25	28,0	-	21,3	273-453	91
92	AgF_2-α	-1488	66,48	72,26	45,86	-9,62	75,10	-355,8	15,9	17,27	10,96	-2,30	17,95	298-727	92
93	Al_2O_3 (coridon)	-1675	50,94	114,56	12,89	-34,31	79,0	-400,3	12,18	27,38	3,08	-8,20	18,88	298-1800	93
94	$Al_2(SO_4)_3$ (tt)	-3434	239,2	366,3	62,6	-111,6	259,3	-821,0	57,2	87,55	14,96	-28,88	62,0	298-1100	94
95	$AsCl_3$ (k)	-299,2	327,2	82,1	1,00	-5,94	75,7	-71,5	78,2	19,62	0,24	-1,42	18,1	298-2000	95
96	As_2O_3 (tt)	(-656,8)	107,1	35,02	203,3	-	95,65	(-157,1)	25,6	8,37	48,6	-	22,86	273-548	96
97	As_2O_5 (tt)	-918,0	105,4	-	-	-	117,5	-219,4	25,2	-	-	-	28,1	298	97
98	BCl_3 (k)	-395,4	289,8	70,54	11,97	-10,21	62,63	-94,50	69,26	16,86	2,86	-2,44	14,97	298-1000	98
99	BF_3 (k)	-1110	254,2	52,05	28,03	-8,87	50,53	-265,3	60,75	12,44	6,70	-2,12	12,08	298-1000	99
100	B_2O_3 (tt)	-1264	53,85	36,53	106,3	-5,48	62,97	-302	12,87	8,73	25,41	-1,31	15,05	298-723	100
101	$BaCO_3$ (tt)	-1202	112,1	86,90	49,0	-11,97	85,35	-287,3	26,8	20,77	11,7	-2,86	20,4	273-1040	101
102	$BaCl_2$ (tt)	-859,8	125,5	71,13	13,97	-	75,3	-205,5	30,0	17,0	3,34	-	18,0	273-1198	102
103	$Ba(NO_3)_2$ (tt)	-991,6	213,7	125,7	149,4	-16,78	150,9	-237,0	51,07	30,0	35,7	-4,01	36,07	298-850	103
104	BaO (tt)	-556,6	70,3	53,30	4,35	-8,30	47,23	-133,0	16,8	12,74	1,04	-1,98	11,29	298-1270	104
105	$Ba(OH)_2$ (tt)	-946,1	103,8	70,7	91,6	-	97,9	-226,1	24,8	16,9	21,9	-	23,4	298-680	105
106	$BaSO_4$ (tt)	-1465	131,8	141,4	-	-35,27	101,8	-350,2	31,5	33,8	-	-8,43	24,3	273-1300	106
107	BeO (tt)	(-598,7)	14,10	35,36	16,74	-13,26	25,4	(-143,1)	3,37	8,45	4,00	-3,17	6,07	273-1175	107
108	$BeSO_4$ (tt)	-1196	90,0	-	-	-	88	-286,0	21,5	-	-	-	21	298	108
109	Bi_2O_3 (tt)	-578,0	151,2	103,51	33,47	-	113,5	-138,1	36,1	24,74	8,00	-	27,1	298-800	109
110	CO (k)	-110,5	197,4	28,41	4,10	-0,46	29,15	-26,41	47,18	6,79	0,98	-0,11	6,97	298-2500	110
111	CO_2 (k)	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53	37,13	-94,05	51,06	10,55	2,16	-2,04	8,87	298-2500	111
112	$COCl_2$ (k)	-223,0	289,2	67,16	12,11	-9,03	60,67	-53,3	69,13	16,05	2,89	-2,16	14,50	298-1000	112
113	COS (k)	-137,2	231,5	48,12	8,45	-8,20	41,63	-32,8	55,33	11,50	2,02	-1,96	9,95	298-1800	113
114	CS_2 (l)	87,8	151,0	-	-	-	75,65	21,0	36,1	-	-	-	18,08	298	114
115	CS_2 (k)	115,3	237,8	52,09	6,69	-7,53	45,65	27,55	56,84	12,45	1,60	-1,80	10,91	298-1800	115

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}			Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}		
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$			
116	CaC_2-α	-62,7	70,3	68,62	11,88	-8,66	62,34	-15,0	16,8	16,4	2,84	-2,07	14,9	298-720	116
117	$CaCO_3$ (canxit)	-1206	92,9	104,5	21,92	-25,94	81,85	-288,2	22,2	24,98	5,24	-6,20	19,56	298-1200	117
118	$CaCl_2$ (tt)	(-785,8)	113,8	71,88	12,72	-2,5	72,61	(-187,8)	27,2	17,18	3,04	-0,60	17,36	298-1055	118
119	CaF_2-α	-1214	68,87	59,83	30,46	1,96	67,03	-290,2	16,46	14,3	7,28	0,47	16,02	298-1000	119
120	$Ca(NO_3)_2$ (tt)	-936,9	193,2	122,9	154	-17,28	149,4	-226,9	46,2	29,37	36,80	-4,13	35,7	298-800	120
121	CaO (tt)	-635,1	39,7	49,63	4,52	-6,95	42,80	-151,8	9,5	11,86	1,08	-1,66	10,23	298-1800	121
122	$Ca(OH)_2$ (tt)	-986,2	(83,4)	105,2	12,0	-19,0	87,5	-235,7	(19,9)	25,14	2,87	-4,54	20,9	298-600	122
123	$CaHPO_4$ (tt)	-1820	88	-	-	-	-	-435,0	21	-	-	-	-	-	123
124	$CaHPO_4.2H_2O$ (tt)	-2409	167	-	-	-	97,1*	-575,8	40	-	-	-	23,2*	293	124
125	$Ca(HPO_4)_2$ (tt)	-3114,5	189,5	-	-	-	-	-744,4	45,3	-	-	-	-	-	125
126	$Ca(HPO_4)_2.H_2O$(tt)	-3418	(259,8)	-	-	-	259,2	-817	(62,10)	-	-	-	62,0	298	126
127	$Ca_3(PO_4)_2$-α	-4125	240,9	201,8	166	-20,92	231,6	-985,9	57,6	48,24	39,68	-5,0	55,4	298-1373	127
128	CaS (tt)	-478,3	56,5	42,68	15,90	-	47,40	-114,3	13,5	10,2	3,8	-	11,33	273-1000	128
129	$CaSO_4$ (alhydrit)	-1424	106,7	70,21	98,74	-	99,66	-340	25,5	16,78	23,60	-	23,29	299-1400	129
130	$CdCl_2$ (tt)	-389,0	115,3	61,25	40,17	-	73,22	-93,0	27,56	14,64	9,60	-	17,50	273-841	130
131	CdO (tt)	-256,1	54,8	40,38	8,70	-	43,43	-61,2	13,1	9,65	2,08	-	10,18	273-1200	131
132	CdS (tt)	-144,3	71,0	54,0	3,8	-	55,2	-34,5	17,0	12,9	0,90	-	13,2	273-1273	132
133	$CdSO_4$ (tt)	-925,9	(123,1)	17,32	74,40	-	99,60	-221,3	(29,4)	18,48	18,5	-	23,8	298-1273	133
134	Cl_2O (k)	75,7	266,3	53,18	3,35	-7,78	45,6	18,2	63,64	12,71	0,8	-1,86	10,8	298-2000	134
135	ClO_2 (k)	104,6	251,3	48,28	7,53	-7,74	41,8	25,0	60,06	11,54	1,80	-1,85	10,0	298-1500	135
136	CoCl2 (tt)	-325,4	106,6	60,29	61,09	-	78,6	-77,8	25,48	14,41	14,60	-	18,8	298-1000	136
137	CoSO4 (tt)	-867,9	113,3	125,9	41,51	-	138	-207,4	27,1	30,09	9,92	-	33,0	298-700	137
138	$CrCl_3$ (tt)	-554,8	122,9	81,34	29,41	-	91,8	-132,6	29,38	19,44	7,03	-	21,94	286-319	138
139	CrO_3 (tt)	-594,5	72	-	-	-	-	-142,1	17,2	-	-	-	-	-	139
140	Cr_2O_3 (tt)	-1141	81,1	119,4	9,20	-15,65	104,6	-273	19,78	28,53	2,20	-3,74	25,00	350-1800	140
141	CsCl (tt)	-432,9	100,0	49,79	9,54	-	52,63	-103,5	23,9	11,90	2,28	-	12,58	298-918	141
142	CsJ (tt)	-336,7	130	48,53	11,21	-	51,87	-80,5	31	11,60	2,68	-	12,40	298-894	142
143	CsOH (tt)	-406,5	77,8	-	-	-	-	-97,2	18,6	-	-	-	-	-	143
144	CuCl (tt)	-134,7	91,6	43,9	40,6	-	56,1	-32,2	21,9	10,5	9,7	-	13,4	273-695	144
145	$CuCl_2$ (tt)	-205,9	113	64,52	50,21	-	79,5	-49,2	27,0	15,42	12,00	-	19,0	273-773	145
146	CuO (tt)	(-165,3)	42,64	38,79	20,08	-	44,78	(-39,5)	10,2	9,27	4,80	-	10,7	298-1250	146
147	CuS (tt)	-48,5	66,5	42,05	11,05	-	47,82	-11,6	15,9	10,60	2,64	-	11,43	273-1273	147

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ			Cp^0_{298}	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ			Cp^0_{298}	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$					
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
148	$CuSO_4$ (tt)	-771,1	113,3	78,53	71,96	-	100,0	-184,3	27,1	18,77	17,20	-	23,9	298-900	148
149	Cu_2O (tt)	-167,36	93,93	62,34	23,85	-	63,64	-40,00	22,44	14,9	5,7	-	16,7	298-1200	149
150	Cu_2S (tt)	-82,01	119,24	39,24	130,54	-	76,24	-19,60	28,50	9,38	31,2	-	18,7	298-376	150
151	D (k)	-249,20	198,40	-	-	-	34,27	-59,46	47,41	-	-	-	8,19	298	151
152	D (l)	-294,61	72,36	-	-	-	82,42	-70,41	17,29	-	-	-	19,70	298	152
153	$FeCO_3$ (tt)	-747,68	92,88	48,66	112,13	-	82,13	-178,70	22,20	11,63	26,8	-	19,63	298-855	153
154	FeO (tt)	-263,68	58,79	52,80	6,24	-3,19	48,12	-63,20	14,05	12,62	1,492	-0,762	12,20	298-1600	154
155	Fe_2O_3 (tt)	-821,32	89,96	97,74	72,13	-12,89	103,70	-196,30	21,50	23,36	17,24	-3,08	24,80	298-1000	155
156	Fe_3O_4 (tt)	-1117,71	151,46	167,03	78,91	-41,82	143,40	-266,90	36,20	39,92	18,86	-10,01	34,27	298-900	156
157	FeS-α	-95,90	67,36	21,71	110,50	-	50,54	-22,80	16,10	5,19	26,40	-	13,10	298-411	157
158	FeS-β	$\Delta H^{\alpha-\beta}_{411}=4,39$	-	50,62	11,43	-	-	$\Delta H^{\alpha-\beta}_{411}=1,05$	-	12,05	2,73	-	-	411-1468	158
159	$FeSO_4$ (tt)	-922,57	107,53	-	-	-	100,54	-220,50	25,70	-	-	-	24,03	298	159
160	FeS_2 (tt)	-177,40	53,14	74,81	5,52	-12,76	61,92	-42,40	12,70	17,88	1,32	-3,05	14,80	298-1000	160
161	Ga_2O_3 (tt)	-1077,38	84,64	-	-	-	92,05	-257,50	20,23	-	-	-	22,00	298	161
162	GeO_2 (tt)	-539,74	52,30	46,86	30,0	-	52,09	-129,0	12,50	11,20	7,17	-	12,45	298-1300	162
163	HBr (k)	-35,98	198,40	26,15	5,86	1,09	29,16	-8,6	47,42	6,25	1,40	0,26	6,96	298-1600	163
164	HCN (k)	130,54	201,79	39,37	11,30	-6,02	35,90	31,20	48,23	9,41	2,70	-1,44	8,58	298-2500	164
165	HCl (k)	-92,30	186,70	26,53	4,60	1,09	29,16	-22,06	44,62	6,34	1,10	0,26	6,96	298-2000	165
166	HNO_3 (l)	-173,0	156,16	-	-	-	109,87*	-41,35	37,30	-	-	-	26,26*	300	166
167	HNO_3 (k)	-133,90	266,39	-	-	-	58,58*	-32,00	63,67	-	-	-	14,00*	300	167
168	HF (k)	-268,61	173,51	27,70	2,93	-	29,16	-64,2	41,47	6,62	0,7	-	6,96	298-2000	168
169	HI (k)	25,94	206,30	26,32	5,94	0,92	29,16	6,2	49,30	6,29	1,42	0,22	6,96	298-1000	169
170	H_2O (k)	-241,84	188,74	30,00	10,71	0,33	33,56	-57,80	45,11	7,17	2,56	0,08	8,02	298-2500	170
171	H_2O (l)	-285,84	69,96	-	-	-	75,31	-68,32	16,75	-	-	-	18,00	298	171
172	H_2O (tt)	-291,85	(39,33)	-0,197	140,16	-	-	-69,75	(9,4)	-0,047	33,50	-	-	≤ 273	172
173	H_2O_2 (l)	-187,02	105,86	53,60	117,15	-	88,41	-44,70	25,30	12,81	28,0	-	21,15	298-450	173
174	H_2S (k)	-20,15	205,64	29,37	15,40	-	33,93	-4,82	49,15	7,02	3,68	-	8,11	298-1800	174
175	H_2SO_4 (l)	-811,30	156,90	-	-	-	137,57	-193,92	37,50	-	-	-	32,88	298	175
176	H_3PO_4 (l)	(-1271,94)	200,83	-	-	-	106,10	(-304)	48,0	-	-	-	25,52	298	176
177	H_3PO_4 (tt)	-1283,65	176,15	-	-	-	-	-306,80	42,10	-	-	-	-	-	177
178	$HgBr_2$ (tt)	-169,45	162,76	-	-	-	-	-40,50	38,90	-	-	-	-	-	178
179	Hg_2Br_2 (tt)	-206,77	212,97	-	-	-	-	-49,42	50,90	-	-	-	-	-	179

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp°=\varphi(T)$			Cp^0_{298}			Hệ số phương trình $Cp°=\varphi(T)$			Cp^0_{298}		
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
180	$HgCl_2$ (tt)	-230,12	144,35	64,02	43,10	-	76,60	-55,0	34,50	15,30	10,30	-	18,30	273-553	180
181	Hg_2Cl_2 (tt)	-264,85	195,81	92,47	30,96	-	101,67	-63,30	46,80	22,10	7,80	-	24,30	273-798	181
182	HgJ_2-α	-105,44	176,36	72,84	16,74	-	77,82	-25,20	42,20	17,41	4,00	-	18,60	273-403	182
183	HgO (đỏ)	-90,37	73,22	-	-	-	45,73*	-21,68	17,20	-	-	-	10,93*	278-371	183
184	HgS (đỏ)	-58,16	81,59	45,61	15,27	-	50,21	-13,90	19,50	10,90	10,90	-	12,0	278-853	184
185	Hg_2SO_4 (tt)	-742,0	200,83	-	-	-	131,80*	-173,30	48,0	-	-	-	31,55*	273-307	185
186	In_2O_3 (tt)	-926,76	112,97	-	-	-	93,72*	-221,50	27,0	-	-	-	22,40*	273-373	186
187	$In_2(SO_4)_3$ (tt)	-2907,88	280,75	-	-	-	280,33*	-695,0	67,1	-	-	-	67,0*	298-373	187
188	$KAl(SO_4)_2$ (tt)	-2465	204,50	234,10	82,34	-58,41	193,00	-589,2	48,87	55,96	19,68	-13,96	46,13	298-1000	188
189	KBr (tt)	-392,04	96,65	48,37	13,89	-	53,62	-93,70	23,10	11,56	3,32	-	12,82	298-543	189
190	KCl (tt)	-435,85	82,68	41,38	21,76	3,22	51,49	-104,80	19,76	9,89	5,20	0,77	12,55	298-1000	190
191	$KClO_3$ (tt)	-391,20	142,97	-	-	-	100,25*	-93,50	34,17	-	-	-	23,96*	289-371	191
192	KI (tt)	-327,61	104,35	50,63	8,16	-	55,06	-78,31	24,94	12,10	1,95	-	13,16	273-955	192
193	$KMnO_4$ (tt)	-813,37	171,71	-	-	-	119,25*	-194,40	41,04	-	-	-	28,50*	287-318	193
194	KNO_3-α	-492,71	132,93	60,88	118,83	-	96,27	-117,76	31,77	14,55	28,40	-	23,01	273-401	194
195	KOH (tt)	-425,93	59,41	-	-	-	-	-101,8	14,2	-	-	-	-	-	195
196	K_2CrO_4 (tt)	-1383	200,0	-	-	-	146,0	-330,8	47,83	-	-	-	34,9	298	196
197	$K_2Cr_2O_7$ tt)	-2033	291,21	179,08	171,54	-	219,70	-485,90	69,60	42,80	41,0		52,50	298-671	197
198	K_2SO_4 (tt)	-1433,44	175,73	120,37	99,58	-17,82	129,90	-342,66	42,0	28,77	23,80	-4,26	31,1	287-371	198
199	$LaCl_3$ (tt)	-1070,69	144,35	-	-	-	-	-255,90	34,50	-	-	-	-	-	199
200	Li_2CO_3 (tt)	-1215,87	90,37	-	-	-	97,40	-290,54	21,60	-	-	-	23,37	298	200
201	LiCl (tt)	-408,78	58,16	46,02	14,18	-	51,0	-97,70	14,20	11,0	3,39	-	12,20	273-887	201
202	LiOH (tt)	-487,80	42,81	50,17	34,48	-9,5	49,58	-116,60	8,23	11,99	8,24	-2,27	11,85	298-700	202
203	$LiNO_3$ (tt)	-482,33	105,44	38,37	150,62	-	80,12	-115,27	25,20	9,17	36,0	-	21,30	273-523	203
204	Li_2SO_4 (tt)	-1434,28	148,0	-	-	-	-	-342,80	35,37	-	-	-	-	-	204
205	$MgCO_3$ (tt)	-1096,21	65,69	77,91	57,74	-17,41	75,52	-262,0	15,70	18,62	13,80	-4,16	18,05	298-750	205
206	$MgCl_2$ (tt)	-641,83	89,54	79,08	5,94	-8,62	71,03	-153,40	21,4	18,90	1,42	-2,06	17,04	298-900	206
207	MgO (tt)	-601,24	26,94	42,59	7,28	-6,91	37,41	-143,70	6,44	10,18	1,74	-1,48	8,94	298-1100	207
208	$Mg(OH)_2$ (tt)	-924,66	63,14	54,56	66,11	-	76,99	-221,00	15,09	13,04	15,08	-	18,40	298 600	208
209	$MgSO_4.6H_2O$	-3083	352,0	-	-	-	348,1	-736,8	84,13	-	-	-	83,19	298	209
210	$MnCO_3$ (tt)	-894,96	85,77	92,01	38,91	-19,62	81,50	-213,90	20,50	21,99	9,30	-4,69	19,47	298-700	210
211	$MnCl_2$ (tt)	-468,61	117,15	75,48	13,22	-5,73	72,86	-112,0	28,0	18,04	3,16	-1,37	17,41	273 923	211
212	MnO (tt)	-384,93	60,25	46,48	8,12	-3,68	44,83	-92,0	14,30	11,11	1,94	-0,87	10,71	298-2000	212

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ			Cp^0_{298}	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ			Cp^0_{298}	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$					
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
213	MnO_2 (tt)	-519,65	53,14	69,45	10,21	-16,23	54,02	-124,50	12,70	16,60	2,44	-3,88	12,91	273-773	213
214	Mn_2O_3 (tt)	-959,81	110,46	103,50	35,06	-13,51	107,70	-229,40	26,40	24,73	8,38	-3,23	25,74	273-1000	214
215	Mn_3O_4 (tt)	-1386,58	148,53	144,90	45,27	-9,2	139,70	-331,40	35,50	34,63	10,82	-2,2	33,38	298-1350	215
216	MnS (tt)	-205,02	78,23	47,70	7,53	-	49,96	-49,00	18,70	11,40	1,80	-	11,97	298-1800	216
217	NH_3 (k)	-46,19	192,50	29,80	25,48	-1,67	35,65	-11,04	46,01	7,12	6,09	-0,4	8,52	298-1800	217
218	NH_3 (l)	-69,87	-	-	-	-	80,75	-16,7	-	-	-	-	19,30	298	218
219	NH_4Cl-β	-315,39	94,56	49,37	-	-	84,10	-75,38	22,60	11,80	32,00	-	20,10	298-458	219
220	$NH_4Al(SO_4)_2$ (tt)	-2347	216,20	-	-	-	226,40	-560,92	51,70	-	-	-	54,11	298	220
221	$(NH_4)_2SO_4$ (tt)	-1179,30	220,30	103,64	281,16	-	187,07	-281,86	52,65	24,77	67,20	-	44,71	275-600	221
222	NH_4NO_3 (tt)	-365,10	150,60	-	-	-	139,30	-87,26	36,0	-	-	-	33,3	298	222
223	NO (k)	90,37	210,62	29,58	3,85	-0,59	29,83	21,60	50,34	7,03	0,92	-0,14	7,13	298-2500	223
224	NO_2 (k)	33,89	240,45	42,93	8,54	-6,74	37,11	8,09	57,47	10,26	2,04	-1,61	8,87	298-2000	224
225	N_2O (k)	81,55	220,0	45,69	8,62	-8,53	38,71	19,5	52,58	10,92	2,06	-2,04	9,25	298-2000	225
226	N_2O_4 (k)	9,37	304,3	83,89	39,75	-14,9	78,99	2,24	72,73	20,05	9,50	-3,56	18,9	298-1000	226
227	N_2O_5 (k)	(12,5)	-	-	-	-	-	(3,06)	-	-	-	-	-	-	227
228	NOCl (k)	52,59	263,5	44,89	7,7	-6,95	39,37	12,57	63,0	10,73	1,84	-1,66	9,41	298-2000	228
229	$NaAlO_2$ (tt)	-1133,0	70,71	87,95	17,7	-17,74	73,3	-270,8	16,9	21,02	4,23	-4,24	17,5	298-1900	229
230	NaBr (tt)	-359,8	83,7	49,66	8,79	-	52,3	-86	20,0	11,87	2,1	-	12,5	298-550	230
231	$NaC_2H_3O_2$ (tt)	-710,4	123,1	-	-	-	80,33	-169,8	29,4	-	-	-	19,2	298	231
232	NaCl (k)	-410,9	72,36	45,94	16,32	-	50,79	-98,21	17,3	10,98	3,9	-	12,14	298-1073	232
233	NaF (tt)	-570,3	51,3	43,51	16,23	-1,38	46,82	-136,3	12,26	10,40	3,88	-0,33	11,19	298-1265	233
234	$NaHCO_3$ (tt)	-947,4	102,1	-	-	-	87,72	-226,43	24,4	-	-	-	20,94	298	234
235	NaI (tt)	-287,9	91,2	52,30	6,78	-	54,31	-68,81	21,8	12,5	1,62	-	12,98	298-936	235
236	$NaNO_3$-α	-466,5	116,3	25,69	225,94	-	93,05	-111,5	27,8	6,14	54,0	-	22,23	298-550	236
237	NaOH-α	-426,6	64,18	7,34	125,0	13,38	59,66	-102,0	15,34	1,75	29,88	3,2	14,26	298-566	237
238	NaOH (l)	$\Delta H^{nc}_{595} = 6,36$	-	89,58	-5,86	-	-	$\Delta H^{nc}_{595} = 1,52$	-	21,41	-1,4	-	-	595-1000	238
239	$Na_2B_4O_7$ (tt)	-3290	189,5	-	-	-	186,8	-786,3	45,29	-	-	-	44,65	298	239
240	Na_2CO_3-α	-1129	136,0	70,63	135,6	-	110,0	-269,9	32,5	16,88	32,4	-	26,53	298-723	240
241	$Na_2CO_3.10H_2O$	-4077	2172	-	-	-	536	-974,1	518,9	-	-	-	128	298	241
242	Na_2CO_3 (l)	$\Delta H^{nc}_{1127} = 33,0$	-	-	-	-	188,3*	$\Delta H^{nc}_{1127} = 7,9$	-	-	-	-	45,0*	> 1127	242

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}			Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$			Cp^0_{298}		
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^{-5}$			
243	$Na_2HPO_4.12H_2O$	-5297	-	-	-	-	557,0	-1266,0	-	-	-	-	133,1	298	243
244	Na_2O (tt)	-430,6	71,1	65,69	22,59	-	72,43	-102,9	17,0	15,7	5,4	-	17,3	298-1100	244
245	Na_2O_2 (tt)	-510,9	93,3	69,87	65,26	-	89,33	-122,11	22,3	16,7	15,6	-	21,35	298-865	245
246	Na_2S (tt)	-389,1	94,1	82,88	68,61	-	103,22	-93,0	22,5	19,81	16,4	-	24,7	298-1000	246
247	Na_2SO_3 (tt)	-1090	146,0	-	-	-	120,1	-260,5	34,89	-	-	-	28,70	298	247
248	Na_2SO_4-α	-1384	149,4	65,0	220,9	-	130,8	-330,8	35,71	15,54	52,8	-	31,26	298-518	248
249	Na_2SO_4-β	-	-	121,6	80,92	-	-	-	-	29,06	19,34	-	-	518-1157	249
250	Na_2SO_4 (l)	$\Delta H^{nc}_{1157} = 24,06$	-	-	-	-	197,4*	$\Delta H^{nc}_{1157} = 5,75$	-	-	-	-	47,18*	1157-1850	250
251	$Na_2S_2O_3$-α	-1117	-	-	-	-	146,0	-267	-	-	-	-	34,89	298	251
252	Na_2SiF_6 (tt)	-2849,7	214,64	-	-	-	-	-681,1	51,3	-	-	-	-	-	252
253	Na_2SiO_3 (tt)	-1518	113,8	130,3	40,17	-27,02	111,8	-364,6	27,2	31,14	9,60	-6,47	26,72	298-1360	253
254	Na_2SiO_3 (l)	$\Delta H^{nc}_{1360} = 52,30$	-	-	-	-	179,1*	$\Delta H^{nc}_{1360} = 12,5$	-	-	-	-	42,8*	1360-1800	254
255	$Na_2Si_2O_5$ (tt)	-2398	164,8	185,69	70,54	-44,64	156,6	-575	39,4	44,38	16,86	-10,67	37,43	298-1148	255
256	$Na_2Si_2O_5$ (l)	$\Delta H^{nc}_{1148} = 35,4$	-	-	-	-	260,87*	$\Delta H^{nc}_{1148} = 8,5$	-	-	-	-	62,35*	1148-1800	256
257	Na_3AlF_6-α	-3283,6	238,5	192,25	123,46	-11,63	215,9	-748,8	57,0	45,95	29,46	-2,78	51,63	298-845	257
258	Na_3AlF_6 (l)	$\Delta H^{nc}_{1300} = 115,5$	-	-	-	-	390,8*	$\Delta H^{nc}_{1300} = 27,6$	-	-	-	-	93,4*	> 1300	258
259	Na_3PO_4 (tt)	-192,5	224,7	-	-	-	-	-460,0	53,7	-	-	-	-	-	259
260	NiO-α	-239,7	38,07	-20,88	157,23	16,28	44,27	-57,3	9,1	-4,99	37,58	3,89	10,58	298-523	260
261	NiS (tt)	-92,88	67,36	38,70	53,56	-	54,68	-22,2	16,1	9,25	12,8	-	13,07	298-600	261
262	$NiSO_4$ (tt)	-889,1	97,1	125,9	41,58	-	138,3	-212,5	23,2	30,1	9,94	-	33,06	298-1200	262
263	PCl_3 (k)	-277,0	311,7	80,12	3,1	-7,99	72,05	-66,2	79,49	19,15	0,74	-1,91	17,22	298-1000	263
264	PCl_5 (k)	-369,45	362,9	129,5	2,92	-16,4	111,9	-88,30	86,74	30,95	0,7	-3,92	26,74	298-1500	264
265	P_4O_{10} (tt)	-3096	280	70,08	451,9	-	204,8	-740,00	66,9	16,75	108,0	-	48,95	298-631	265
266	$PbBr_2$ (tt)	-277,0	161,4	77,78	9,2	-	80,54	-66,21	38,58	18,59	2,2	-	19,25	298-643	266
267	$PbCO_3$ (tt)	-700	130,96	51,84	119,7	-	87,51	-167,3	31,3	12,39	28,60	-	20,91	286-800	267
268	$PbCl_2$ (tt)	-359,1	136,4	66,78	33,47	-	76,78	-85,83	32,6	15,96	8,0	-	18,35	298-700	268
269	PbJ_2 (tt)	-175,1	176,4	75,31	19,66	-	81,17	-41,85	42,28	18,0	4,7	-	19,4	298-685	269
270	PbO (vàng)	-217,86	67,4	37,87	26,78	-	45,86	-52,07	16,1	9,05	6,4	-	10,96	298-1000	270
271	PbO_2 (tt)	-276,6	76,44	53,14	32,64	-	62,89	-66,12	18,27	12,7	7,8	-	15,03	298-1000	271
272	Pb_3O_4 (tt)	-734,5	211,3	-	-	-	147,0	-175,55	50,5	-	-	-	35,14	298	272

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	Hf^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ			Cp^0_{298}	Hf^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ			Cp^0_{298}	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$					
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
273	PbS (tt)	-94,28	91,20	37,32	-	-	35,02	-22,54	21,8	8,92	-	-0,49	8,37	298-900	273
274	$PbSO_4$ (tt)	-918,1	147,28	45,86	129,70	17,57	104,3	-219,43	35,2	10,96	31,0	4,2	24,93	298-1000	274
275	$PtCl_2$ (tt)	-118	130	-	-	-	-	-28,2	31,0	-	-	-	-	-	275
276	$PtCl_4$ (tt)	-226	209	-	-	-	-	-54,0	50,0	-	-	-	-	-	276
277	$RaSO_4$(tt)	-1472,77	142,26	-	-	-	-	-352,0	34,0	-	-	-	-	-	277
278	SO_2 (k)	-269,9	248,1	42,55	12,55	-5,65	39,87	-70,96	59,3	10,17	3,0	-1,35	9,53	298-1800	278
279	SO_2Cl_2 (l)	-389,1	217,2	-	-	-	131,8*	-93,0	51,9	-	-	-	31,5*	219-432	279
280	SO_2Cl_2 (k)	-358,7	311,3	53,72	79,50	-	77,4	-85,74	74,4	12,84	19,0	-	18,51	298-500	280
281	SO_3 (k)	-395,2	256,23	57,32	26,86	-13,05	50,63	-94,45	61,24	13,70	6,42	-3,12	12,1	298-1200	281
282	$SbCl_3$ (tt)	-382,2	186,2	43,1	213,8	-	106,7	-91,34	44,5	10,3	51,1	-	25,5	273-346	282
283	Sb_2O_3 (tt)	-700	123,0	79,91	71,55	-	101,25	-167,3	29,4	19,1	17,1	-	24,2	273-930	283
284	Sb_2O_5 (tt)	-880	125,1	-	-	-	117,7	-210,32	29,9	-	-	-	28,13	298	284
285	Sb_2S_3 (đen)	-160	166,6	101,3	55,20	-	117,75	-38,24	39,82	24,21	13,2	-	28,14	273-821	285
286	$SiCl_4$ (l)	-671,4	239,7	-	-	-	145,3*	-160,5	57,3	-	-	-	34,73*	298-331	286
287	SiF_4 (k)	-1548	281,6	91,46	13,26	-19,66	73,37	-370	67,3	21,86	3,17	-	17,53	298-1000	287
288	SiO_2 (thạch anh-α)	-859,3	42,09	46,94	34,31	-11,3	44,48	-205,38	10,06	11,22	8,2	-4,70	10,62	298-848	288
289	SiO_2 (thạch anh-β)	-	-	60,29	8,12	-	-	-	-	14,41	1,94	-2,7	-	848-2000	289
290	SiO_2 (tridimit-α)	-856,9	43,93	13,68	103,8	-	44,68	-204,8	10,5	3,27	24,8	-	10,67	298-390	290
291	SiO_2 (tridimit -β)	-	-	57,07	11,05	-	-	-	-	13,64	2,64	-	-	390-2000	291
292	SiO_2 (critobalit-α)	-857,7	43,26	17,91	88,12	-	44,18	-205,0	10,34	4,28	21,06	-	10,56	298-500	292
293	SiO_2 (critobalit-β)	-	-	60,25	8,24	-	-	-	-	14,40	1,97	-	-	500-2000	293
294	$SnCl_2$ (tt)	-349,6	136,0	67,78	38,74	-	79,4	-83,60	32,5	16,2	9,26	-	18,96	298-520	294
295	$SnCl_4$ (l)	-544,9	258,5	-	-	-	165,2*	-130,23	61,8	-	-	-	39,5*	298-388	295
296	SnO (tt)	-286	56,74	39,96	14,64	-	44,31	-68,4	13,5	9,55	3,50	-	10,60	298-1273	296
297	SnO_2 (tt)	-580,8	52,34	73,89	10,04	-21,59	52,59	-138,8	12,5	17,65	2,4	-5,16	12,57	273-1500	297
298	SnS (tt)	-101,8	77,0	35,69	31,30	3,77	49,25	-24,33	18,4	8,53	7,48	0,9	11,77	298-875	298
299	$SrSO_4$ (tt)	-1444	121,7	91,2	55,65	-	107,8	-345,1	29,1	21,8	13,3	-	25,76	288-1500	299
300	$TeCl_4$ (tt)	-323,0	217,5	-	-	-	138,5*	-77,2	52,0	-	-	-	33,2*	298-497	300
301	TeO_2 (tt)	-325,5	73,7	57,95	28,74	-	66,48	-77,7	17,61	13,85	6,87	-	15,9	298-1000	301
302	$Th(OH)_4$ (tt)	-1763,6	133,9	-	-	-	-	-421,5	32	-	-	-	-	-	302
303	ThO_2 (tt)	-1231	65,24	66,27	12,05	-6,69	62,34	-294,2	15,59	15,84	2,88	-1,60	14,89	298-1800	303
304	$TiCl_4$ (l)	-800	249	-	-	-	156,9*	-191,2	59,6	-	-	-	37,5*	285-410	304
305	$TiCl_4$ (k)	-759,8	352	106,5	1,0	-9,87	95,69	-181,6	84,13	25,45	0,24	-2,36	22,88	298-2000	305

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ			Cp^0_{298}	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ			Cp^0_{298}	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$					
				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$				a_0	$a_1.10^3$	$a_{-2}.10^{-5}$			
306	TiO_2 (rutin)	-943,9	50,23	71,71	4,1	-14,64	56,44	-225,5	12,0	17,14	0,98	-3,50	13,49	298-1800	306
307	TiO_2 (anatat)	-	49,90	72,01	4,52	-15,02	56,45	-	11,93	17,21	1,08	-3,59	13,49	298-1300	307
308	TlCl (tt)	-204,97	111,2	50,21	8,37	-	52,72	-49,0	26,57	12,0	2,0	-	12,6	298-700	308
309	TlCl (k)	-68,41	255,6	37,4	-	-1,05	36,23	-16,35	61,1	8,94	-	-0,25	8,65	298-2000	309
310	Tl_2O (tt)	-178	99,5	-	-	-	-	-42,54	23,78	-	-	-	-	-	310
311	UF_4 (tt)	-1854	151,2	-	-	-	117,6	-443,1	36,13	-	-	-	28,12	298	311
312	UF_6 (tt)	-2163	227,8	-	-	-	166,75	-517,0	54,45	-	-	-	41,61	298	312
313	UF_6 (k)	-2113	379,7	149,0	8,45	-19,37	129,7	-505,0	90,76	35,61	2,02	-4,63	31,0	298-1000	313
314	UO_2 (tt)	-1084,5	77,95	80,33	6,78	-16,56	63,76	-259,1	18,63	19,20	1,61	-3,96	15,32	298-1500	314
315	U_3O_8 (tt)	-3583,6	281,8	-	-	-	237,9*	-856,5	67,35	-	-	-	56,85*	373-593	315
316	UO_2F_2 (tt)	-1637,6	135,6	-	-	-	103,2*	-391,4	32,4	-	-	-	24,66*	273-425	316
317	$UO_2(NO_3)_2$ (tt)	-1377	276,1	-	-	-	-	-392,0	66,0	-	-	-	-	-	317
318	$ZnCO_3$ (tt)	-810,7	82,4	38,9	138,0	-	80,18	-193,76	19,7	9,3	33,0	-	19,16	293-573	318
319	ZnO (tt)	-349,0	43,5	48,99	5,10	-9,12	40,25	-83,4	10,4	11,71	1,22	-2,18	6,62	273-1573	319
320	ZnS (tt)	-201	57,7	50,88	5,19	-5,69	46,02	-48,0	13,8	12,16	1,14	-1,36	11,0	298-1200	320
321	$ZnSO_4$ (tt)	-978,2	124,6	71,42	87,03	-	97,35	-233,80	29,8	17,07	20,8	-	23,27	298-1000	321
322	$ZnCl_2$ (tt)	-982,0	186,1	133,6	-	-12,18	119,9	-234,7	44,48	31,92	-	-2,91	28,66	298-550	322
323	ZrO_2-α	-1094	50,32	69,62	7,53	-14,06	56,04	-261,47	12,03	16,64	1,80	-3,36	13,4	298-1478	323

* Áp dụng ở khoảng nhiệt độ trong cột "Khoảng nhiệt độ"

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				Cp^0_{298} J/mol.độ	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Cp^0_{298} cal/mol.độ	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$							Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$			
	III. Hợp chất hữu cơ Hydrocacbon																
1	CH_4 (k) *metan*	-74,85	186,19	17,45	60,46	1,117	-7,20	35,79	-17,889	44,50	4,17	14,45	0,367	-1,722	8,55	298-1500	1
2	C_2H_2 (k) *axetylen*	226,75	200,8	23,46	85,77	-58,34	15,87	43,93	54,194	47,997	5,61	20,50	-13,94	3,79	10,50	298-1500	2
3	C_2H_4 (k) *etylen*	52,28	219,4	4,196	154,59	-81,09	16,82	43,63	12,492	52,45	1,00	36,95	-19,38	4,02	10,43	298-1500	3
4	C_2H_6 (k) *etan*	-84,67	229,5	4,494	182,26	-74,86	10,8	52,70	-20,236	54,85	1,07	43,56	-17,89	2,58	12,59	298-1500	4
5	C_3H_4 (k) *propadien*	192,1	234,9	13,07	175,3	-71,17	-	58,99	45,92	56,14	3,12	41,90	-17,01	-	14,10	298-1000	5
6	C_3H_6 (k) *propylen*	20,41	226,9	3,305	235,86	-117,6	22,68	63,89	4,879	54,23	0,79	56,37	-28,11	5,42	15,27	298-1500	6
7	C_3H_8 (k) *propan*	-103,9	269,9	-4,80	307,3	-160,16	32,75	73,51	-24,820	64,51	-1,15	73,45	-38,28	7,83	17,57	298-1500	7
8	C_4H_6 (k) *1,3*-butadien	111,9	278,7	-2,96	340,08	-223,7	56,53	79,54	26,74	66,62	-0,71	81,28	-53,46	13,51	19,01	298-1500	8
9	C_4H_8 (k) *1-butylen*	1,17	307,4	2,54	344,9	-191,28	41,66	89,33	0,28	73,47	0,607	82,44	-45,72	9,96	21,35	298-1500	9
10	C_4H_8 (k) *cis-2-butylen*	-5,70	300,8	-2,72	307,1	-111,3	-	78,91	-1,362	71,90	-0,65	73,40	-26,60	-	18,86	298-1000	10
11	C_4H_8 (k) *trans-2-butylen*	-10,06	296,5	8,38	307,54	-148,26	27,28	87,82	-2,40	70,86	2,00	73,50	-35,43	6,52	20,99	298-1500	11
12	C_4H_8 (k) 2-metylpropylen	-13,99	293,6	7,08	321,63	-166,07	33,50	89,12	-3,34	70,17	1,69	76,87	-39,69	8,01	21,30	298-1500	12
13	n-C_4H_{10} (k) *n-butan*	-124,7	310,0	0,469	385,38	-198,88	39,97	97,78	-29,80	74,10	0,112	92,11	-47,53	9,55	23,37	298-1500	13
14	iso-C_4H_{10} (k) *isobutan*	-131,6	294,64	-6,84	409,64	-220,55	45,74	96,82	-31,45	70,42	-1,64	97,91	-52,71	10,93	23,14	298-1500	14
15	C_5H_{10} (k) *xyclo-pentan*	-77,24	292,9	-54,39	545,8	-307,7	66,59	82,93	-18,46	70,00	-13,00	130,45	-73,54	15,92	19,82	298-1500	15
16	C_5H_{10} (l) *xyclo-pentan*	-105,9	204,1	-	-	-	-	126,73	-25,30	48,82	-	-	-	-	30,29	298	16
17	n-C_5H_{12} (k) *n-pentan*	-146,4	348,4	1,44	476,5	-250,4	51,24	122,6	-35,00	83,40	0,34	113,88	-59,85	12,25	29,30	298-1500	17
18	C_5H_{12} (k) 2-metylbutan	-154,5	343,0	-9,29	517,7	-292,9	64,78	120,6	-36,92	81,98	-2,22	123,74	-70,00	15,48	28,82	298-1500	18

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				Cp^0_{298} J/mol.độ	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Cp^0_{298} cal/mol.độ	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^o=\varphi(T)$							Hệ số phương trình $Cp^o=\varphi(T)$						
				a_o	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$				a_o	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$			
19	C_5H_{12} (l) *2-metylbutan*	-179,3	260,4	-	-	-	-	164,9	-42,85	62,23	-	-	-	-	39,40	298	19
20	C_5H_{12} (k) *2,2-dimetylpropan*	-166,0	306,4	-15,10	548,6	-322,9	73,54	121,63	-39,67	73,23	-3,61	131,11	-77,18	17,58	29,07	298-1500	20
21	C_6H_6 (k) *benzen*	82,93	269,2	-33,90	471,87	-298,34	70,84	81,67	19,82	64,34	-8,10	112,78	-71,31	16,93	19,52	298-1500	21
22	C_6H_6 (l) *benzen*	49,04	173,2	59,50	255,02	-	-	136,1	11,718	41,4	14,22	60,95	-	-	32,53	281-353	22
23	C_6H_{12} (k) *cyclohexan*	-123,1	298,2	-51,72	598,8	-230,0	-	106,3	-29,43	71,28	-12,36	143,11	-54,97	-	25,4	298-1000	23
24	n-C_6H_{14} (k) *n-hexan*	-167,19	386,8	3,08	565,8	-300,4	62,06	146,7	-39,96	92,45	0,737	135,23	-71,79	14,83	35,06	298-1500	24
25	n-C_6H_{14} (l) *n-hexan*	-198,8	296,0	-	-	-	-	195,0	-47,52	70,75	-	-	-	-	46,59	298	25
26	C_7H_8 (k) *toluen*	50,00	319,7	-33,88	557,0	-342,4	79,87	103,8	11,95	76,42	-8,10	133,14	-81,83	19,09	24,80	298-1500	26
27	C_7H_8 (l) *toluen*	8,08	219	-	-	-	-	166	-1,93	52,48	-	-	-	-	39.67	298	27
28	n-C_7H_{16} (k) *n-heptan*	-187,82	425,3	5,02	653,76	-348,7	72,32	170,8	-44,89	101,6	1,20	156,25	-83,35	17,29	40,8	298-1500	28
29	n-C_7H_{16} (l) *n-heptan*	-224,4	328,0	-	-	-	-	224,7	-53,63	78,4	-	-	-	-	53,70	298	29
30	o-C_8H_{10} (k) *o-xylen*	19,0	352,8	-14,81	591,1	-339,6	74,70	133,3	4,54	84,31	-3,54	141,28	-81,164	17,85	31,85	298-1500	30
31	o-C_8H_{10} (l) *o-xylen*	-24,4	246,0	-	-	-	-	188,8	-5,841	58,80	-	-	-	-	44,9	298	31
32	m-C_8H_{10} (k) *m-xylen*	17,24	357,2	-27,38	620,9	-363,9	81,38	127,6	4,12	85,37	-6,54	148,39	-86,973	19,45	30,49	298-1500	32
33	m-C_8H_{10} (l) *m-xylen*	-25,42	252,2	-	-	-	-	183,2	-6,075	60,27	-	-	-	-	43,8	298	33
34	n-C_8H_{10} (k) *p-xylen*	17,95	352,4	-25,92	609,7	-350,6	76,88	126,9	4,29	84,23	-6,20	145,72	-83,79	18,37	30,32	298-1500	34
35	n-C_8H_{10} (l) *p-xylen*	-24,34	247,4	-	-	-	-	183,8	-4,817	59,12	-	-	-	-	43,9	298	35
36	n-C_8H_{18} (k) *n-octan*	-208,4	463,7	6,91	741,9	-397,3	82,64	194,9	-49,82	110,9	1,65	177,32	-94,95	19,75	46,58	298-1500	36
37	$C_{10}H_8$ (tt) *naphtalen*	75,44	167,4	-	-	-	-	165,7	18,03	40,0	-	-	-	-	39,6	298	37

	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				Cp^0_{298} J/mol.độ	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Cp^0_{298} cal/mol.độ	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$							Hệ số phương trình $Cp^0=\varphi(T)$						
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$			
38	$C_{12}H_{10}$ (tt) *diphenyl*	96,65	206	-	-	-	-	195	23,10	49,2	-	-	-	-	46,6	298	38
39	$C_{14}H_{10}$ (tt) *antraxen*	128,0	207,5	-	-	-	-	209	30,59	49,6	-	-	-	-	49,9	298	39
40	$C_{14}H_{10}$ (tt) *phenanthren*	113	211,7	-	-	-	-	231	27,0	50,6	-	-	-	-	55,2	298	40
	Hợp chất oxy																
41	CH_2O (k) *formaldehit*	-115,9	218,8	18,82	58,38	-15,61	-	35,34	-27,70	52,29	4,498	13,953	-3,73	-	8,45	298-1500	41
42	CH_2O_2 (l) *axit formic*	-422,8	129,0	-	-	-	-	99,0	-101,05	30,83	-	-	-	-	23,66	298	42
43	CH_2O_2 (k) *axit formic*	-376,7	251,6	19,4	112,8	-47,5	-	48,7	-90,03	60,13	4,637	26,96	-11,35	-	11,64	298-1000	43
44	CH_4O (l) *metanol*	-238,7	126,7	-	-	-	-	81,6	-57,05	30,28	-	-	-	-	19,50	298	44
45	CH_4O (k) *metanol*	-201,2	239,7	15,28	105,2	-31,04	-	43,9	-48,09	57,29	3,652	25,143	-7,42	-	10,49	298-1000	45
46	$C_2H_2O_4$ (tt) *axit oxalic*	-826,8	120,1	-	-	-	-	109	-197,6	28,70	-	-	-	-	26,05	298	46
47	C_2H_4O (k) *axetaldehit*	-166,0	264,2	13,00	153,5	-53,7	-	54,64	-39,67	63,15	3,11	36,69	-12,83	-	13,06	298-1000	47
48	C_2H_4O (k) *oxyt etylen*	-51,0	243,7	-9,60	232,1	-140,5	32,90	48,5	-12,19	58,25	-2,29	55,47	-33,58	7,86	11,59	298-1000	48
49	$C_2H_4O_2$ (l) *axit axetic*	-464,9	159,8	-	-	-	-	123,4	-115,89	38,19	-	-	-	-	29,49	298	49
50	$C_2H_4O_2$ (k) *axit axetic*	-437,4	282,5	5,56	243,5	-151,9	36,8	66,5	-104,54	67,52	1,33	58,20	-36,30	8,80	15,89	298-1500	50
51	C_2H_6O (l) *etanol*	-277,6	160,7	-	-	-	-	111,4	-66,35	38,41	-	-	-	-	26,63	298	51
52	C_2H_6O (k) *etanol*	-235,3	282,0	19,07	212,7	-108,6	21,9	73,6	-56,24	67,40	4,56	50,84	-25,96	5,23	17,59	298-1500	52
53	C_2H_6O (k) *dimetyl ete*	-185,4	266,6	-	-	-	-	65,94	-44,31	63,72	-	-	-	-	15,76	298	53
54	$C_2H_6O_2$ (l) *etylenglycol*	-454,9	179,5	-	-	-	-	151	-108,7	42,90	-	-	-	-	36,1	298	54
55	$C_2H_6O_2$ (k) *etylenglycol*	-397,9	323,5	-	-	-	-	-	-95,1	77,33	-	-	-	-	-	-	55
56	C_3H_6O (l) *axetom*	-247,7	200	-	-	-	-	125	-59,20	47,20	-	-	-	-	29,9	298	56

	Chất	H^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				Cp^0_{298} J/mol.độ	H^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Cp^0_{298} cal/mol.độ	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình Cpo=φ(T)							Hệ số phương trình Cpo=φ(T)						
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$			
57	C_3H_6O (k) *axeton*	-216,4	294,9	22,47	201,8	-63,5	-	74,9	-51,72	70,48	5,37	48,23	-15,18	-	17,9	298-1500	57
58	n-C_3H_8O (l) *n-propanol*	-306,6	192,9	-	-	-	-	148,6	-73,3	46,10	-	-	-	-	35,5	298	58
59	n-C_3H_8O (k) *n-propanol*	-260,4	317,6	-	-	-	-	-	-62,23	75,9	-	-	-	-	-	-	59
60	iso-C_3H_8O (l) *iso-propanol*	-318,7	180	-	-	-	-	153,4	-76,17	43,0	-	-	-	-	36,7	298	60
61	iso-C_3H_8O (k) *iso-propanol*	-275,4	306,3	-	-	-	-	-	-65,83	73,2	-	-	-	-	-	-	61
62	$C_3H_8O_3$ (l) *glyxerin*	-659,4	207,9	-	-	-	-	223,0	-157,6	49,7	-	-	-	-	53,3	298	62
63	$C_4H_4O_4$ (tt) *axit maleic*	-787,8	159	-	-	-	-	137	-188,3	38,0	-	-	-	-	32,7	298	63
64	$C_4H_4O_4$ (tt) *axit fumaric*	-811,0	166	-	-	-	-	142	-193,8	39,7	-	-	-	-	33,9	298	64
65	$C_4H_6O_2$ (l) *axit maleic*	-524,3	255	-	-	-	-	178	-125,3	61,0	-	-	-	-	42,5	298	65
66	$C_4H_8O_2$ (l) *etyl etc axetat*	-469,5	259	-	-	-	-	170	-112,2	61,9	-	-	-	-	40,6	298	66
67	$C_4H_8O_2$ (l) *1,4-dioxan*	-400,8	196,6	-	-	-	-	152,9	-95,8	47,0	-	-	-	-	36,5	298	67
68	$C_4H_{10}O$ (l) *axit maleic*	-300,2	206	-	-	-	-	184	-71,7	49,2	-	-	-	-	44,0	298	68
69	n-$C_5H_{12}O$ (k) *n-amyl alcohol*	-360,1	254,8	-	-	-	-	209,2	-86,1	60,9	-	-	-	-	50,0	298	69
70	n-$C_5H_{12}O$ (l) *n-amyl alcohol*	-307,2	381,6	-	-	-	-	-	-73,42	91,2	-	-	-	-	-	-	70
71	C_6H_6O (tt) *phenol*	-162,8	142	-	-	-	-	134,7	-38,9	33,9	-	-	-	-	32,2	298	71
72	$C_6H_6O_2$ (tt) *hydroquinol*	-363,0	-	-	-	-	-	142	-86,8	-	-	-	-	-	33,9	298	72
73	$C_6H_4O_2$ (tt) *quinol*	-186,8	-	-	-	-	-	132	-44,6	-	-	-	-	-	31,6	298	73
74	$C_7H_6O_2$ (tt) *axit benzoic*	-385,2	167,6	-	-	-	-	146,8	-92,1	40,1	-	-	-	-	35,1	298	74
75	C_7H_8O (l) *rượu benzylic*	-161,0	216,7	-	-	-	-	217,8	-38,5	51,8	-	-	-	-	52,1	298	75
76	$C_8H_4O_3$ (tt) *axit anhydrit phtaleic*	-460,4	179,5	-	-	-	-	161,8	-110,0	42,9	-	-	-	-	38,7	298	76

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				Cp^0_{298} J/mol.độ	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Cp^0_{298} cal/mol.độ	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình $Cp°=\varphi(T)$							Hệ số phương trình $Cp°=\varphi(T)$						
				a_0	$a_1.10^3$	$a_2.10^6$	$a_3.10^9$				ao	a1.103	a-2.106	a3.109			
77	$C_8H_6O_4$ (tt) *axit phtalic*	-781,9	207,9	-	-	-	-	188,2	-186,9	49,7	-	-	-	-	45,0	298	77
78	$C_{12}H_{10}O_4$ (tt) *quinhydron*	(-581,6)	-	-	-	-	-	-	(-139)	-	-	-	-	-	-	-	78
79	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (tt) *saccarozơ*	-2221	360	-	-	-	-	425	-530,8	86,0	-	-	-	-	101,6	298	79
	Hợp chất halogen																
80	CH_3F (k) *florua metyl*	-247	222,8	9,75	97,3	-29,10	-	37,40	-59,0	53,2	2,33	23,30	-6,96	-	8,94	298-1500	80
81	CH_3Cl (k) *clorua metyl*	-82,0	233,5	15,57	92,74	-28,31	-	40,71	-19,6	55,8	3,72	22,20	-6,77	-	9,73	298-1500	81
82	CH_3Br (k) *bromua metyl*	-35,6	245,8	18,53	89,40	-27,28	-	42,4	-8,5	58,8	4,43	21,37	-6,52	-	10,13	298-1500	82
83	CH_3I (l) *iodua metyl*	-8,4	162,7	-	-	-	-	127,2	-2,0	38,9	-	-	-	-	30,4	298	83
84	CH_3I (k) *iodua metyl*	20,5	253,0	19,67	92,67	-32,28	-	44,1	4,90	60,5	4,70	22,10	-7,72	-	10,5	298-1000	84
85	CH_2F_2 (k) *diflometan*	-441,6	246,0	11,39	118,2	-46,0	-	43,0	-105,5	58,8	2,72	28,20	-11,0	-	10,3	298-1000	85
86	CH_2Cl_2 (l) *diclometan*	-117,1	178,6	-	-	-	-	100,0	-28,0	42,7	-	-	-	-	23,9	298	86
87	CH_2Cl_2 (k) *diclometan*	-87,9	270,2	16,10	144,4	-98,60	25.2	51,1	-21,0	64,6	3,85	34,50	-23,6	6,02	12,2	298-1000	87
88	CHF_3 (k) *triflometan*	-680,3	259,5	18,80	127,9	-55,78	-	51,09	-162,6	62,0	4,49	30,60	-13,3	-	12,2	298-1000	88
89	$CHCl_3$ (l) *triclometan*	-131,8	202,9	-	-	-	-	116,3	-31,5	48,5	-	-	-	-	27,8	298	89
90	$CHCl_3$ (k) *triclometan*	-100,4	295,6	81,38	16,0	-18,7*	-	65,7	-24,0	70,6	19,45	3,82	-4,47*	-	15,7	298-1000	90
91	CF_4 (k) *tetraflometan*	-908	262,0	85,67	-15,9	-26,3*	-	61,2	-217,0	62,6	20,48	3,80	-6,29*	-	14,6	298-1000	91
92	CCl_4 (l) *tetraclometan*	-139,3	214,4	-	-	-	-	131,7	-33,3	51,2	-	-	-	-	31,5	298	92
93	CCl_4 (k) *tetraclometan*	-106,7	309,7	97,65	9,62	-15,06*	-	83,4	-25,5	74,0	23,34	2,30	-3,60*	-	19,9	298-1000	93
94	C_2H_5F (k) *florua etyl*	-297	364,8	8,39	160,2	-67,83	-	58,6	-71,0	87,2	2,01	45,46	-16,2	-	14,0	298-600	94
95	C_2H_5Cl (k) *clorua etyl*	-105,0	274,8	13,07	188,5	-71,94	-	62,3	-25,1	65,7	3,12	45,05	-17,2	-	14,9	298-700	95

STT	Chất	ΔH^0_{298} kJ/mol	S^0_{298} J/mol.độ	Nhiệt dung J/mol.độ				Cp^0_{298} J/mol.độ	ΔH^0_{298} kcal/mol	S^0_{298} cal/mol.độ	Nhiệt dung cal/mol.độ				Cp^0_{298} cal/mol.độ	Khoảng nhiệt độ	STT
				Hệ số phương trình Cp°=φ(T)							Hệ số phương trình Cp°=φ(T)						
				ao	a1.103	a-2.106	A3.109				ao	a1.103	a-2.106	a3.109			
96	C_6H_5F (l) *floruа benzen*	-145,4	205,9	-	-	-	-	146,4	-34,8	49,2	-	-	-	-	35,0	298	96
97	C_6H_5F (k) *floruа benzen*	-109,7	323,5	-34,2	532,0	-375,8	98,0	94,4	-26,2	77,3	-8,17	172,2	-89,8	23,4	22,6	298-1500	97
98	C_6H_5Cl (l) *cloruа benzen*	10,65	194,1	-	-	-	-	150,1	2,55	46,4	-	-	-	-	35,9	298	98
99	C_6H_5Cl (k) *cloruа benzen*	52,13	313,2	-33,9	558,0	-445,2	139,4	97,1	12,46	74,86	-8,10	133,4	-106,4	33,3	23,2	298-1000	99
100	$C_7H_5F_3$ (l) *phenyl floruа metan*	-618,6	271,5	-	-	-	-	188,4	-147,8	64,9	-	-	-	-	45,0	298	100
101	$C_7H_5F_3$ (k) *phenyl floruа metan*	-581,0	372,6	-33,4	681,3	-490,5	129,0	130,4	-138,9	89,1	-7,98	162,8	-117,2	30,8	31,2	298-1500	101
Hợp chất nitơ																	
102	CH_5N (k) *metylamin*	-28,03	241,6	16,34	130,6	-38,45	-	51,7	-6,70	57,74	3,91	32,21	-9,19	-	12,36	298-1500	102
103	CH_2N_2 (k) *diazometan*	192	238,7	54,02	31,5	-13,16*	-	48,85	45,9	57,05	12,91	7,53	-3,15*	-	11,68	298-1000	103
104	CH_6N_2 (l) *metylhydrazin*	-	165,9	-	-	-	-	134,9	-	39,65	-	-	-	-	32,2	298	104
105	CH_6N_2 (k) *metylhydrazin*	-	278,7	25,30	179,0	-56,4	-	71,13	-	66,6	6,05	42,78	-13,48	-	17,00	298-1500	105
106	C_2H_7N (k) *dimetylamin*	-27,61	273,1	-3,10	283,1	-152,2	32,0	36,04	-6,60	65,27	-0,74	67,66	-36,38	7,65	16,50	298-1500	106
107	C_3H_9N (k) *trimetylamin*	-46,02	288,8	-11,95	414,2	-245,8	56,8	91,76	-11,00	69,02	-2,86	98,99	-58,75	13,58	21,93	298-1500	107
108	C_5H_5N (l) *piridin*	99,95	177,9	-	-	-	-	132,7	23,89	42,52	-	-	-	-	31,72	298	108
109	C_5H_5N (k) *piridin*	140,2	282,8	-38,60	479,5	-326,6	83,1	78,12	33,5	67,59	-9,23	114,6	-78,06	19,86	18,67	298-1500	109
110	C_6H_7N (l) *anilin*	29,7	192	-	-	-	-	191	7,1	45,9	-	-	-	-	45,6	298	110
111	C_6H_7N (k) *anilin*	82,4	301	-	-	-	-	-	19,7	71,9	-	-	-	-	-	-	111
112	CH_4ON_2 (tt) *ure*	-333,1	104,6	-	-	-	-	93,14	-79,6	25,0	-	-	-	-	22,26	298	112
113	$C_2H_5O_2N$ (tt) *aminoaxetyl axit*	-524,9	109,2	-	-	-	-	100,3	-125,4	26,1	-	-	-	-	24,0	298	113
114	$C_2H_3O_4N$ (l) *nitrobenzen*	11,2	224,3	-	-	-	-	187,3	2,7	53,6	-	-	-	-	44,8	298	114

STT	Ion	ΔH^0_{298} kJ/iong	ΔG^0_{298} kJ/iong	S^0_{298} J/iong.độ	ΔH^0_{298} kcal/iong	ΔG^0_{298} kcal/iong	S^0_{298} kcal/iong.độ	STT	Ion	ΔH^0_{298} kJ/iong	ΔG^0_{298} kJ/iong	S^0_{298} J/iong.độ	ΔH^0_{298} kcal/iong	ΔG^0_{298} kcal/iong	S^0_{298} kcal/iong.độ
IV. Ion trong dung dịch nước															
1	Ag^+	105.90	77,11	73,93	25,31	18,43	17,67	30	Hg_2^{2+}	168.2	154.18	74,1	40,2	36,85	17,7
2	Al^{3+}	-524.7	-481,2	-313,4	-125,4	-115,0	-74,9	31	HPO_4^{2-}	-1298,7	-1094,1	-36,0	-310,4	-261,5	-8,6
3	AsO_4^{3-}	-870,3	-636,0	-144,8	-208	-152	-34,6	32	$H_2PO_4^-$	-1302,5	-1135,1	89,1	-311,3	-271,3	21,3
4	Ba^{2+}	-538,36	-506,7	13	-128,67	-134,0	3	33	HS^-	-17,66	12,59	61,1	-4,22	3,01	14,6
5	Br^-	-120,92	102,82	80,71	-28,90	-24,57	19,29	34	HSO_3^-	-627,98	-527,31	132,38	-150,09	-126,03	31,64
6	BrO_3^-	-40,2	45,6	161,1	-9,6	-10,9	38,5	35	HSO_4^-	-885,75	-752,87	126,86	-211,70	-179,94	30,32
7	CH_3COO^-	-488,87	-375,39	-	-116,84	-89,72	-	36	I^-	-55,94	-51,67	109,37	-13,37	-12,35	26,14
8	CN^-	151,0	165,7	92,0	36,1	39,6	22,0	37	IO_3^-	-230,1	-135,6	115,9	-55,0	-32,4	27,7
9	CO_3^{2-}	-676,26	-528,10	-53,1	-161,63	-126,22	-12,7	38	K^+	-251,21	-282,28	102,5	-60,04	-67,47	24,5
10	$C_2O_4^{2-}$	-824,2	-674,9	51,0	-197,0	-161,3	12,2	39	Li^+	-278,46	-293,80	14,2	-66,55	-70,22	3,4
11	Ca^{2+}	-542,96	-553,04	-55,2	-129,77	-132,18	-13,2	40	Mg^{2+}	-461,96	-456,01	-118,0	-110,41	-108,99	-28,2
12	Cd^{2+}	-72,38	-77,74	-61,1	-17,30	-18,58	-14,6	41	Mn^{2+}	-218,8	-223,4	-79,9	-52,3	-53,4	-19,1
13	Cl^-	-167,46	-131,17	55,10	-40,02	-31,35	13,17	42	MnO_4^-	-518,4	-425,1	190,0	-123,9	-101,6	45,4
14	ClO^-	-107,65	-38,53	47,53	-25,73	-9,21	11,36	43	NH_4^+	-132,80	-79,50	112,84	-31,74	-19,00	26,97
15	ClO_2^-	-69,0	14,6	100,4	-16,5	3,5	24,0	44	NO_2^-	-106,3	-35,35	125,1	-25,4	-8,45	29,9
16	ClO_3^-	-98,32	-2,59	163,2	-23,50	-0,62	39,0	45	NO_3^-	-206,57	-110,50	146,4	-49,37	-26,41	35,0
17	ClO_4^-	-131,42	-10,75	180,7	-31,41	-2,57	43,2	46	Na^+	-239,66	-261,87	60,2	-57,28	-62,59	14,4
18	Co^{2+}	-67,4	-51,5	-111,7	-16,1	-12,3	-26,7	47	Ni^{2+}	-64,0	-64,4	-123,0	-15,3	-11,1	29,4
19	CrO_4^{2-}	-863,2	-706,3	38,5	-206,3	168,8	9,2	48	OH^-	-229,94	-157,30	-10,54	-54,96	-37,60	-2,52
20	Cs^+	-247,7	-282,04	133,1	-59,2	-67,41	31,8	49	PO_4^{3-}	-1284,1	-1025,5	-218	-306,9	-245,1	-52
21	Cu^+	71,5	50,2	39,3	17,1	12,0	9,4	50	Pb^{2+}	1,63	-24,31	21,3	0,39	-5,81	5,1
22	Cu^{2+}	64,39	64,98	-98,7	15,39	15,53	-23,6	51	Rb^+	-246,4	-282,21	124,3	-58,9	-67,45	29,7
23	F^-	-329,11	-276,48	-9,6	-78,66	-66,08	-2,3	52	S^{2-}	41,8	83,7	-26,8	10,0	20,0	-6,4
24	Fe^{2+}	-87,9	-84,94	-113,4	-21,0	-20,30	-27,1	53	SO_4^{2-}	-907,51	-742,99	17,2	-216,90	-177,34	4,1
25	Fe^{3+}	-47,7	-10,54	-293,3	-11,4	-2,52	-70,1	54	Sr^{2+}	-545,51	-557,3	-26,4	-130,38	-133,2	-6,3
26	H^+	0	0	0*	0	0	0*	55	U^{3+}	-514,6	-520,5	-126	-123,0	-124,4	-30
27	$HCOO^-$	-410,0	-334,7	91,6	-98,0	-80,0	21,9	56	U^{4+}	-613,8	-579,1	-326	-146,7	-138,4	-78
28	HCO_3^-	-691,11	-587,06	95,0	-165,18	-140,31	22,7	57	UO_2^{2+}	-1035,1	-994,1	50	-247,4	-237,6	12
29	Hg^{2+}	174,01	164,77	-22,6	41,59	39,38	-5,4	58	Zn^{2+}	-152,42	-147,21	-106,48	-36,43	-35,18	-25,45

* Entropy tuyệt đối của H^+ S^0_{298} = -14,2 J/iong.độ (-3,4 cal/iong.độ)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Phú, Phạm Ngọc Thanh, Đinh Văn Hoan, Hoá lý và Hoá keo, Khoa Đại học tại chức ĐHBK xuất bản, Hà Nội, 1971.
2. Trần Văn Nhân (chủ biên), Hoá lý, Tập I, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1996.
3. Trần Văn Nhân (chủ biên), Hoá lý, Tập II, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1997.
4. Trần Văn Nhân, Hoá lý, Tập III, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1999.
5. F. Chouaib, A. M. Huntz, C. Larcher, J.P. Michaut, Thermodynamique et Equilibres Chimiques, De Boeck-Wesmael, Bruxelles, 1994.
6. C. Rochaix, Electrochimie: Thermodynamique - Cinetique, Editions Nathan, 1996.
7. I.M. Campbell, Catalysis and Surfaces, Chapman and Hall, London, 1988.
8. G.C. Bond, Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications, Clarendon Press, Oxford, 1987.
9. Y. Gerasomov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Shlygin, Physical Chemistry, Vol. 2, Mir Publishers, Moscow, 1974.
10. S. Voyutsky, Colloid Chemistry, Mir Publishers, Moscow, 1978.
11. Ф. Даниэльс, Р. Альберти, Физическая химия, Издательство "Высшая школа", Москва, 1967.
12. Я.И. Герасимов и другие, Курс физической химии, Том I, Издательство "Химия", 1970.
13. Ю.И. Соловьев, Очерки по истории физической химии, Издательство "Наука", Москва, 1964.
14. М.Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Издательство "Химия", Москва, 1975.

15. М.С. Захарьевский, Кинетика и Катализ, Издательство Ленингдадеково университета, Ленингдад, 1963.

16. О.С. Гатеева, Физическая и коллоидная химия, Издательство Киевсково университета, Киев, 1964.

17. Р.Т. Марченко, Физическая и коллоидная химия, Издательство "Высшая школа", Москва, 1965.

18. В.В. Скорчеллетти, Теортическая электррохимия, Госхимиздат, Ленингдад, 1963.

19. Л.И. Антропов, Теортическая электрохимия, Издательство "Высшая школа", Москва, 1975.

20. Н.Н. Барон и другие, Краткий справочник физико-химических велин, Издательство "Химия", Ленингдад, 1967.

MỤC LỤC

		Trang
Lời giới thiệu		3
Lời nói đầu		5
Lời tựa		7
Phần I.	Nhiệt động hoá học	9
Chương 1.	Ứng dụng nguyên lý thứ nhất nhiệt động học vào hóa học - Nhiệt hoá học	11
1.1.	Nhắc lại nguyên lý thứ nhất nhiệt động học	11
1.1.1.	Một vài khái niệm và định nghĩa	11
1.1.2.	Nhắc lại nguyên lý thứ nhất nhiệt động học	12
1.2.	Nhiệt hoá học	17
1.2.1.	Một vài khái niệm và định nghĩa	17
1.2.2.	Định luật Hess	19
1.2.3.	Nhiệt dung	23
1.2.4.	Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ Phương trình Kirchhoff	25
	Câu hỏi và bài tập	30
Chương 2.	Ứng dụng nguyên lý thứ hai nhiệt động học để xác định chiều và điều kiện cân bằng các quá trình	33
2.1.	Chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình trong hệ cô lập - Entropi	34
2.1.1.	Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch nhiệt động học	34
2.1.2.	Nhắc lại nguyên lý thứ 2 nhiệt động học	35
2.1.3.	Một vài tính toán về entropi	41
2.1.4.	Entropi và độ trật tự của hệ	44
2.2.	Chiều và điều kiện cân bằng của các quá trình trong hệ không cô lập	46
2.2.1.	Thế đẳng áp	46
2.2.2.	Thế đẳng tích	59

2.2.3.	Thế hoá học	61
	Câu hỏi và bài tập	65
Chương 3.	Cân bằng hoá học	69
3.1.	Cân bằng hoá học của các phản ứng đồng thể	69
3.1.1.	Khái niệm về cân bằng hoá học	69
3.1.2.	Sự liên hệ giữa hằng số cân bằng hoá học và biến thiên thế đẳng áp của phản ứng	70
3.1.3.	Tính toán thành phần hỗn hợp cân bằng	72
3.2.	Cân bằng hoá học của các phản ứng dị thể	78
3.2.1.	Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff	78
3.2.2.	Một vài phản ứng dị thể thường gặp	80
3.3.	Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học	82
3.3.1.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng	82
3.3.2.	Ảnh hưởng của áp suất và khí trơ đến cân bằng hoá học	86
3.4.	Định đề nhiệt Nernst	87
3.4.1.	Định đề nhiệt Nernst	88
3.4.2.	Ứng dụng định đề nhiệt Nernst để xác định hằng số tích phân J và I	89
3.5.	Các phương pháp xác định hằng số cân bằng	92
3.5.1.	Phương pháp nhiệt	92
3.5.2.	Phương pháp xác định thành phần hỗn hợp cân bằng	92
3.5.3.	Phương pháp gián tiếp	93
3.5.4.	Phương pháp điện hoá	93
	Câu hỏi và bài tập	95
Chương 4.	Cân bằng pha	99
4.1.	Quy tắc pha Gibbs	99
4.1.1.	Một vài khái niệm và định nghĩa	99
4.1.2.	Điều kiện cân bằng pha	101
4.1.3.	Quy tắc Gibbs	102

4.2.	Hệ một cấu tử	104
4.2.1.	Phương trình Clausius - Clapeyron	104
4.2.2.	Biểu đồ trạng thái của hệ một cấu tử	109
4.3.	Hệ hai cấu tử	112
4.3.1	Hệ hai cấu tử ở trạng thái lỏng tan lẫn vào nhau có giới hạn	113
4.3.2.	Hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học và ở trạng thái rắn không tạo thành dung dịch (dung dịch rắn)	119
4.3.3.	Hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học và không tạo thành dung dịch rắn	123
4.3.4.	Hệ hai cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học nhưng tạo thành dung dịch rắn	128
4.4.	Hệ ba cấu tử	129
4.4.1.	Cách biểu diễn thành phần hệ ba cấu tử bằng tam giác đều	129
4.4.2.	Hệ ba cấu tử không tạo thành hợp chất hoá học, không tạo thành dung dịch rắn	131
4.5.	Khái niệm về phép phân tích nhiệt	135
	Câu hỏi và bài tập	139
Chương 5.	Dung dịch	143
5.1.	Một số khái niệm và định nghĩa	143
5.1.1.	Định nghĩa	143
5.1.2.	Khái niệm về đại lượng mol riêng phần	145
5.2.	Sự hoà tan khí lỏng	148
5.2.1.	Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan của khí trong lỏng. Định luật Henry	148
5.2.2.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoà tan của khí	150
5.3.	Sự hoà tan lỏng trong lỏng	151
5.3.1.	Trường hợp hai chất lỏng tan lẫn hoàn toàn	151
5.3.2.	Trường hợp hai chất lỏng hoàn toàn không tan lẫn vào nhau	163
5.4.	Sự hoà tan rắn trong lỏng	165
5.4.1.	Độ hòa tan của chất rắn phụ thuộc nhiệt độ. Phương trình Sreder	166

5.4.2.	Độ tăng điểm sôi của dung dịch loãng có chất tan không bay hơi	169
5.4.3.	Sự hạ điểm kết tinh của dung dịch loãng	170
5.5.	Sự phân bố chất tan trong hai dung môi không tan lẫn	172
5.5.1.	Định luật phân bố Nernst	172
5.5.2.	Ứng dụng định luật phân bố Nernst	173
5.6.	Hoạt độ dung dịch	177
5.6.1.	Khái niệm	177
5.6.2.	Chọn trạng thái chuẩn	178
5.6.3.	Phương pháp xác định toạ độ	180
	Câu hỏi và bài tập	183
Chương 6.	Hiện tượng bề mặt và hấp phụ	185
6.1.	Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt rắn	185
6.1.1.	Các khái niệm và định nghĩa	185
6.1.2.	Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt	187
6.1.3.	Sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu mao quản trung bình	197
6.1.4.	Giới thiệu về zeolit và các vật liệu tương tự zeolit	200
6.2.	Sự hấp phụ trong pha lỏng	203
6.2.1.	Sự hấp phụ trên bề mặt lỏng - khí. Phương trình Gibbs	203
6.2.2.	Sự hấp phụ chất tan trong dung dịch trên bề mặt rắn	206
	Câu hỏi và bài tập	210
Phần II.	Động hoá học và xúc tác	213
Chương 7.	Động học các phản ứng hoá học đồng thể	215
7.1.	Những khái niệm cơ bản	215
7.1.1.	Tốc độ phản ứng	215
7.1.2.	Định luật tác dụng khối lượng	218
7.1.3.	Phân tử số và bậc phản ứng	219
7.2.	Động học các phản ứng đồng thể đơn giản một chiều	222
7.2.1.	Phản ứng bậc 1	222

7.2.2.	Phản ứng bậc 2	225
7.2.3.	Phản ứng bậc 3	228
7.3.	Động học các phản ứng đồng thể phức tạp	229
7.3.1.	Phản ứng thuận nghịch	230
7.3.2.	Phản ứng song song	233
7.3.3.	Phản ứng nối tiếp	235
7.4.	Các phương pháp xác định bậc phản ứng	239
7.5.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng hóa học	245
7.5.1.	Phương trình Arrhenius	245
7.5.2.	Cách xác định năng lượng hoạt hoá	246
7.5.3.	Ý nghĩa của năng lượng hoạt hóa	249
7.6.	Các thuyết động học về phản ứng đồng thể	250
7.6.1.	Thuyết va chạm hoạt động	250
7.6.2.	Thuyết phức chất hoạt động	253
7.7.	Phản ứng quang hoá	256
7.7.1.	Các giai đoạn của phản ứng quang hoá	256
7.7.2.	Hiệu suất lượng tử	257
7.7.3.	Một vài phản ứng quang hoá đặc biệt	259
7.8.	Phản ứng dây chuyền	260
7.8.1.	Các đặc điểm của phản ứng dây chuyền	260
7.8.2.	Sự nổ dây chuyền và nổ nhiệt	262
7.8.3.	Cơ sở lý thuyết định lượng về phản ứng chuỗi	263
	Câu hỏi và bài tập	267
Chương 8.	Động học các phản ứng dị thể	271
8.1.	Sự khuếch tán	271
8.1.1.	Định luật Fick I	272
8.1.2.	Định luật Fick II	273
8.1.3.	Động học khuếch tán ổn định	274

8.2.	Động học một số phản ứng dị thể	275
8.2.1.	Động học các phản ứng bề mặt	275
8.2.2.	Các miền phản ứng	279
8.2.3.	Động học các phản ứng xúc tác	280
8.2.4.	Động học quá trình hoà tan	283
8.2.5.	Động học quá trình kết tinh	284
	Câu hỏi và bài tập	290
Chương 9.	Xúc tác	293
9.1.	Khái niệm chung	293
9.2.	Xúc tác đồng thể	296
9.2.1.	Động học các phản ứng xúc tác đồng thể	296
9.2.2.	Xúc tác axit - bazơ	298
9.2.3.	Hiệu ứng muối - ảnh hưởng của lực ion đến tốc độ phản ứng	300
9.3.	Xúc tác dị thể	302
9.3.1.	Đặc điểm của xúc tác dị thể	302
9.3.2.	Thuyết xúc tác đa vị	304
9.3.3.	Thuyết cụm tâm hoạt động	309
9.3.4.	Thuyết xúc tác electron	312
9.3.5.	Giới thiệu sơ lược về các thuyết xúc tác khác	317
	Câu hỏi và bài tập	320
Phần III.	Điện hoá học	323
Chương 10.	Dung dịch điện ly	325
10.1.	Tính chất dẫn điện của dung dịch điện ly	325
10.1.1.	Hai loại dây dẫn	325
10.1.2.	Độ dẫn điện của dung dịch điện ly	327
10.1.3.	Chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh	330
10.1.4.	Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện của dung dịch chất điện ly	336
10.2.	Linh độ ion và định luật chuyển động độc lập của ion trong dung dịch vô	338

cùng loãng. Số chuyển vận ion
10.2.1. Linh độ ion và định luật Kohlrausch 338
10.2.2. Số chuyển vận ion 343
10.3. Dung dịch điện ly mạnh 346
10.3.1. Hoạt độ và hệ số hoạt độ 346
10.3.2. Hiệu ứng điện di và hiệu ứng bất đối 349
10.4. Một số ứng dụng về phép đo độ dẫn điện 350
10.4.1. Xác định độ dẫn điện đương lượng 350
10.4.2. Xác định độ phân ly α và hằng số phân ly của chất điện ly yếu 351
10.4.3. Phép chuẩn độ bằng độ dẫn điện 352
Câu hỏi và bài tập 354
Chương 11. Điện cực và pin 357
11.1. Điện cực 358
11.1.1. Cơ chế xuất hiện điện thế điện cực trên bề mặt phân cách pha 359
11.1.2. Phân loại các điện cực 362
11.1.3. Sự phụ thuộc của thế điện cực vào nồng độ của dung dịch 363
11.1.4. Các điện cực so sánh 367
11.1.5. Bảng thế điện cực tiêu chuẩn 370
11.2. Pin hoá học 374
11.2.1. Sức điện động của pin 374
11.2.2. Tính chất nhiệt động học của hệ pin hóa học 377
11.3. Pin nồng độ 381
11.4. Một số ứng dụng của phương pháp phản ứng điện hoá 386
11.4.1. Pin mẫu Weston 386
11.4.2. Đo pH của dung dịch 387
11.5. Các nguồn điện hoá học thông dụng 393
11.5.1. Các loại pin 393
11.5.2. Acquy 396

	Câu hỏi và bài tập	398
Chương 12.	Động học các quá trình điện cực	401
12.1.	Động học các phản ứng điện hóa	401
12.1.1.	Các định nghĩa	401
12.1.2.	Tốc độ của phản ứng điện hoá	404
12.1.3.	Sự khuếch tán. Mật độ dòng khuếch tán i_{kt}. Mật độ dòng giới hạn i_{gh}	406
12.2.	Quá thế - Sự phân cực	409
12.2.1.	Quá thế	409
12.2.2.	Các loại quá thế	413
12.2.3.	Lý thuyết động học điện hoá	415
12.3.	Một số ứng dụng về động học các quá trình điện cực	423
12.3.1.	Điện phân	423
12.3.2.	Ăn mòn và bảo vệ kim loại	431
12.3.3.	Phương pháp cực phổ	435
	Câu hỏi và bài tập	441
Phần IV.	Hoá keo	445
Chương 13.	Dung dịch keo	447
13.1.	Một số khái niệm cơ bản	447
13.1.1.	Hệ phân tán	447
13.1.2.	Cấu tạo của hạt keo	449
13.1.3.	Điều chế và làm sạch dung dịch keo	452
13.2.	Các tính chất cơ bản của dung dịch keo	458
13.2.1.	Tính chất động học - phân tử của dung dịch keo	458
13.2.2.	Tính chất quang học của dung dịch keo	465
13.2.3.	Tính chất điện tích của dung dịch keo	470
13.2.4.	Sự keo tụ của dung dịch keo	478
	Câu hỏi và bài tập	488
Chương 14.	Các hệ bán keo và phân tán thô. Dung dịch hợp chất cao phân tử (CPT)	491

14.1. Các hệ bán keo và phân tán thô 491
14.1.1. Các hệ bán keo (dung dịch các chất hoạt động bề mặt) 491
14.1.2. Các hệ phân tán thô 504
14.2. Dung dịch hợp chất cao phân tử 510
14.2.1. Các đặc điểm chính của hợp chất CPT 510
14.2.2. Các đặc điểm của dung dịch hợp chất CPT (dung dịch CPT) 512
14.2.3. Một số tính chất cơ bản của dung dịch CPT 515
Câu hỏi ôn tập 523
Phụ lục 525
Tài liệu tham khảo 545
Mục lục 547

HOÁ LÝ VÀ HOÁ KEO

Tác giả: GS.TS. Nguyễn Hữu Phú

Chịu trách nhiệm xuất bản:	PGS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập:	ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
Sửa bài:	NGỌC LINH
Trình bày bìa:	HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70, TRẦN HƯNG ĐẠO - HÀ NỘI

In 700 cuốn, khổ 19 x 27cm tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc

Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/99-06/KHKT ngày 17/7/2006

In xong và nộp lưu chiểu Quý III năm 2006.

206249

Giá: 92.000đ